



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

## Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

## Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.





Chem 3023.6 *Bd. Nov. 1894.*

**Harvard College Library**

FROM THE BEQUEST OF

**HORACE APPLETON HAVEN,**

**OF PORTSMOUTH, N. H.**

(Class of 1843.)

*17 June, 1890 --*  
*4 Apr. 1894.*

**SCIENCE CENTER LIBRARY**







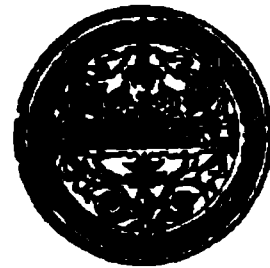
Kleyers

667-44

# Encyklopädie

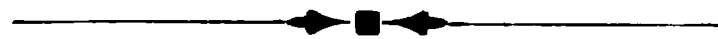


der gesamten



mathematischen, technischen und exakten

Natur-Wissenschaften.



Lehrbuch

der

anorganischen

reinen und technischen Chemie

(Experimental-Chemie)

von

Wilh. Steffen.





# Lehrbuch

der

# reinen und technischen Chemie.

---

Anorganische Experimental-Chemie.

II. Band:

## Die Metalle.

Mit 573 Erklärungen, 174 Experimenten und 33 in den Text  
gedruckten Figuren.

Für das Selbststudium und zum Gebrauch an Fortbildungs-, Fach-, Industrie-,  
Gewerbeschulen und höheren technischen Lehranstalten

bearbeitet

n a c h   S y s t e m   K l e y e r

von

W. Steffen.

---

Stuttgart.

V e r l a g   v o n   J u l i u s   M a i e r .

1893.

~~V. 2230 b~~

Chem 3023.6

1890, Jan. 17 - 1891, Apr. 4.

1891, Apr. 4 - 1892, Apr. 4.

# Inhaltsverzeichnis.

## III. Metalle.

	Seite		Seite
<b>Die Metalle im allgemeinen</b> . . . . .	1	6). Das Schiesspulver . . . . .	31
1). Das Vorkommen der Metalle in der Natur . . . . .	1	7). Die Verbindungen des Kaliums mit Kohlenstoff . . . . .	35
b). Die Eigenschaften der Metalle . . . . .	2	Das Acetylenkalium . . . . .	35
c). Geschichtliches über die Metalle . . . . .	3	8). Die Verbindungen des Kaliums mit Kohlenstoff und Sauerstoff . . . . .	36
d). Die Einteilung der Metalle . . . . .	3	a). Das neutrale oder gesättigte kohlen-saure Kalium . . . . .	36
<b>A. Leichte Metalle oder Leichtmetalle</b> . . . . .	6	b). Das saure oder halbgesättigte kohlen-saure Kalium . . . . .	41
a). Die Metalle der Alkalien, die Alkalimetalle im allgemeinen . . . . .	6	9). Die Verbindungen des Kaliums mit den Halogenen, die Kaliumsalze der Halogenwasserstoffsäuren oder die Haloid-salze des Kaliums . . . . .	43
<b>I. Das Kalium</b> . . . . .	6	a). Das Chlorkalium oder Kaliumchlorid . . . . .	43
1). Das Vorkommen des Kaliums . . . . .	6	b). Das Bromkalium oder Kaliumbromid . . . . .	46
2). Die Darstellung des Kaliums . . . . .	7	c). Das Jodkalium od. Kaliumjodid . . . . .	47
3). Die Eigenschaften des Kaliums . . . . .	10	d). Das Fluorkalium oder Kaliumfluorid . . . . .	50
4). Die Verwendung des Kaliums . . . . .	11	10). Die Verbindungen des Kaliums mit den Halogenen und Sauerstoff, über die Kaliumsalze der Halogenoxysäuren . . . . .	51
5). Die Entdeckung des Kaliums . . . . .	11	a). Die chlorsauren Kaliumsalze . . . . .	52
1). Die Verbindungen des Kaliums mit Wasserstoff . . . . .	12	1). Das unterchlorigsaure Kalium oder Kaliumhypochlorit . . . . .	52
Das Wasserstoffkalium od. Kaliumhydrogenid . . . . .	12	2). Das chlorigsaure Kalium oder Kaliumchlorit . . . . .	53
2). Die Verbindungen des Kaliums mit Sauerstoff . . . . .	13	3). Das chlorsaure Kalium oder Kaliumchlorat . . . . .	54
a). Das Kaliumsuboxyd . . . . .	13	4). Das überchlorsaure Kalium oder Kaliumperchlorat . . . . .	56
b). Das Kaliumoxyd . . . . .	14	b). Die bromsauren Kaliumsalze . . . . .	57
c). Das Kaliumhyperoxyd . . . . .	15	1). Das unterbromigsaure Kalium oder Kaliumhypobromit . . . . .	57
3). Die Verbindungen des Kaliums mit Sauerstoff und Wasserstoff . . . . .	16	2). Das bromsaure Kalium oder Kaliumbromat . . . . .	57
Das Kaliumhydroxyd . . . . .	16	3). Das überbromsaure Kalium oder Kaliumperbromat . . . . .	58
4). Die Verbindungen des Kaliums mit Stickstoff . . . . .	21		
1). Das Stickstoffkalium . . . . .	21		
2). Das Kaliumamid . . . . .	22		
5). Die Verbindungen des Kaliums mit Stickstoff und Sauerstoff, die Kaliumsalze der Stickstoffsäuren . . . . .	23		
a). Das salpetrigsaure Kalium oder Kaliumnitrit . . . . .	23		
b). Das salpetersaure Kalium . . . . .	24		



	Seite		
c). Die jodsauren Kaliumsalze . . .	58	17). Die Kaliumsalze der Antimon-	
1). Das unterjodigsaure Kalium		säuren . . . . .	80
oder Kaliumhypoiodit . . .	58	1). Das metaantimonsaure Kalium	80
2). Das jodsaure Kalium oder		2). Das neutrale pyroantimonsaure	
Kaliumjodat . . . . .	58	Kalium . . . . .	80
3). Das überjodsaure Kalium		3). Das saure pyroantimonsaure	
oder Kaliumperjodat . . .	59	Kalium . . . . .	81
11). Die Verbindungen des Kaliums		18). Die borsaurigen Kaliumsalze,	
mit Schwefel, die sog. Sulfide		die Kaliumborate . . . . .	81
des Kaliums . . . . .	60	1). Das neutrale metaborsaure Ka-	
1). Das Einfach-Schwefelkalium		lium . . . . .	81
oder Kaliummonosulfid . . .	60	2). Das pyroborsaure Kalium . .	82
2). Das Zweifach-Schwefelkalium		19). Die kieselsauren Kaliumsalze,	
oder Kaliumbisulfid . . . .	62	die Kaliumsilikate . . . . .	82
3). Das Dreifach-Schwefelkalium		1). Das Kaliummetasilikat . . .	82
oder Kaliumtrisulfid . . . .	63	2). Das Kaliumtetrasilikat . . .	83
4). Das Vierfach-Schwefelkalium		2). Das Rubidium . . . . .	84
oder Kaliumtetrasulfid . . .	63	1). Das Vorkommen des Rubidiums	84
5). Das Fünffach-Schwefelkalium		2). Die Darstellung des Rubidiums	85
oder Kaliumpentasulfid . . .	64	3). Die Eigenschaften d. Rubidiums	85
12). Die sog. Schwefellebern des		20). Die Verbindungen des Rubi-	
Kaliums . . . . .	65	diums . . . . .	86
13). Die Verbindung des Kaliums		1). Das Rubidiumhydroxyd . . .	87
mit Schwefel und Wasserstoff	68	2). Das Rubidiumnitrat . . . .	87
Das Kaliumsulfhydrat oder Schwe-		3). Das kohlen-saure Rubidium .	88
felwasserstoffkalium . . . . .	68	4). Das Rubidiumchlorid . . . .	88
14). Die Verbindungen des Kaliums		5). Das Rubidiumbromid . . . .	89
mit Schwefel und Sauerstoff	69	6). Das Rubidiumjodid . . . . .	89
1). Das neutrale schwefligsaure		7). Das Rubidiumsulfat . . . . .	90
Kalium . . . . .	70	8). Das borsaure Rubidium . . .	90
2). Das saure schwefligsaure Kalium	70	3). Das Caesium . . . . .	91
3). Das schwefelsaure Kalium . .	70	Die Verbreitung, Gewinnung und	
4). Das saure schwefelsaure Kalium	71	Eigenschaften des Caesiums .	91
5). Das pyroschwefelsaure Kalium	72	21). Die Verbindungen d. Caesiums	91
6). Das unterschweflig- oder dithio-		1). Das Caesiumhydroxyd . . .	91
nigsaure Kalium . . . . .	73	2). Das salpetersaure Caesium . .	92
7). Das dithionsaure oder unter-		3). Das Caesiumkarbonat . . . .	92
schwefelsaure Kalium . . . . .	73	4). Das Chlorcaesium . . . . .	93
8). Das trithionsaure, niederschwe-		5). Das Caesiumsulfat . . . . .	93
felsaure oder schwefelunter-		4). Das Natrium . . . . .	93
schwefelsaure Kalium . . . . .	74	1). Das Vorkommen des Natriums	93
9). Das tetrathionsaure Kalium .	74	2). Die Darstellung des Natriums	94
15). Die Kaliumsalze der Phosphor-		3). Die Eigenschaften des Natriums	96
säuren, die Kaliumphosphate	74	4). Die Verwendung des Natriums	96
a). Das neutrale oder tertiäre ortho-		5). Die Entdeckung des Natriums	97
phosphorsaure Kalium . . . . .	75	22). Die Verbindungen des Natriums	
b). Das neutrale di- oder pyro-		mit Wasserstoff . . . . .	97
phosphorsaure Kalium . . . . .	75	Das Wasserstoffnatrium oder Na-	
c). Das metaphosphorsaure Kalium	76	triumhydrogenid . . . . .	97
d). Das phosphorigsaure Kalium .	77	23). Die Verbindungen des Natriums	
16). Die arsen- und arsenigsauren		mit Sauerstoff . . . . .	98
Kaliumsalze, die Kaliumarsen-		Das Natriumoxyd . . . . .	98
ate und -arsenite . . . . .	78	24). Die Verbindungen des Natriums	
a). Das zweifachsaure Kaliumarsenat	78	mit Sauerstoff und Wasserstoff	99
b). Das saure metaarsenigsaure Ka-		Das Natriumhydroxyd . . . . .	99
lium . . . . .	79		
c). Das neutrale metaarsenigsaure			
Kalium . . . . .	79		

	Seite		Seite
a). Die Darstellung des Natriumhydroxyds . . . . .	99	3). Das chlorsaure Natrium oder Natriumchlorat . . . . .	141
b). Die Eigenschaften des Natriumhydroxyds . . . . .	100	4). Das überchlorsaure Natrium oder Natriumperchlorat . . . . .	143
c). Die Verwendung des Natriumhydroxyds . . . . .	101	b). Die bromsauren Natriumsalze . . . . .	143
25). Die Verbindungen des Natriums mit Stickstoff und Sauerstoff, die Natriumsalze der Stickstoffsäuren . . . . .	103	c). Die jodsauren Natriumsalze . . . . .	144
a). Das salpetrigsaure Natrium oder Natriumnitrit . . . . .	103	29). Die Verbindungen des Natriums mit Schwefel, die sogenannten Natriumsulfide . . . . .	146
b). Das salpetersaure Natrium . . . . .	105	1). Das Einfachschwefelnatrium oder Natriumsulfid . . . . .	146
26). Die Verbindungen des Natriums mit Kohlenstoff und Sauerstoff, die Natriumsalze der Kohlensäure . . . . .	107	2). Das Zweifachschwefelnatrium oder Natriumdisulfid . . . . .	147
a). Das neutrale oder gesättigte Natriumkarbonat, die sog. Soda . . . . .	108	3). Das Natriumtrisulfid oder Dreifachschwefelnatrium . . . . .	147
1). Die sog. natürliche Soda . . . . .	109	4). Das Vierfachschwefelnatrium oder Natriumtetrasulfid . . . . .	148
2). Die auf chemischem Wege dargestellte, sog. künstliche Soda . . . . .	110	5). Das Natriumpentasulfid oder Fünffachschwefelnatrium . . . . .	148
a). Leblancs Sodaprozess . . . . .	110	30). Die Verbindung des Natriums mit Schwefel und Wasserstoff, das Natriumsulfhydrat oder Schwefelwasserstoffnatrium . . . . .	149
Die Verwertung der beim Leblanc'schen Sodaproz. entstehenden Nebenprodukte . . . . .	119	31). Die Verbindungen des Natriums mit Schwefel und Sauerstoff, die Salze der verschiedenen Schwefelsäuren . . . . .	150
b). Solvays Sodaprozess . . . . .	121	1.) Das neutrale schwefligsaure Natrium . . . . .	150
c). Die Darstellung von Soda aus Kryolith . . . . .	125	2). Das saure schwefligsaure Natrium . . . . .	151
d). Die Darstellung von Soda aus Natriumnitrat . . . . .	125	3). Das schwefelsaure Natrium . . . . .	152
3). Die Eigenschaften, Verwertung und die Geschichte des Natriumkarbonats . . . . .	126	4). Das saureschwefelsaure Natrium . . . . .	154
b). Das saure oder halbgesättigte kohlensaure Natrium . . . . .	128	5). Das pyroschwefelsaure Natrium . . . . .	154
27). Die Verbindungen des Natriums mit den Halogenen, die Natriumsalze der Halogenwasserstoffsäuren oder die Haloidsalze des Natriums . . . . .	131	6). Das dithionigsaure Natrium . . . . .	155
1). Das Chlornatrium oder Natriumchlorid . . . . .	131	7). Das dithionsaure Natrium . . . . .	156
2). Das Bromnatrium oder Natriumbromid . . . . .	135	8). Das trithionsaure Natrium . . . . .	156
3). Das Jodnatrium oder Natriumjodid . . . . .	136	9). Das tetrathionsaure Natrium . . . . .	156
4). Das Fluornatrium oder Natriumfluorid . . . . .	138	32). Die Natriumsalze der Phosphorsäuren, die Natriumphosphate . . . . .	157
28). Die Verbindungen des Natriums mit den Halogenen und Sauerstoff. . . . .	139	a). Das neutrale orthophosphorsaure Natrium . . . . .	157
a). Die chlorsauren Natriumsalze . . . . .	139	b). Das einfachsaure orthophosphorsaure Natrium . . . . .	159
1). Das unterchlorigsaure Natrium od. Natriumhypochlorit . . . . .	139	c). Das zweifachsaure oder primäre Natriumorthophosphat . . . . .	161
2). Das chlorigsaure Natrium oder Natriumchlorit . . . . .	141	d). Das neutrale Natriumpyrophosphat . . . . .	162
		e). Das monometaphosphorsaure Natrium . . . . .	162
		f). Das neutrale phosphorigsaure Natrium . . . . .	163
		g). Das unterphosphorigsaure Natrium . . . . .	163
		33). Die arsen- und arsenigsauren Natriumsalze, die Natriumarsenate und -arsenite . . . . .	164

	Seite		Seite
a). Das gesättigte arsensaure Natrium . . . . .	164	41). Die Verbindungen des Ammoniums mit den Halogenen und Sauerstoff, die Oxyhaloide des Ammoniums . . . . .	189
b). Das sekundäre Natriumarsenat . . . . .	165	1). Das chlorsaure Ammonium . . . . .	189
c). Das primäre Natriumarsenat . . . . .	166	2). Das überchlorsaure Ammonium . . . . .	190
34). Die Natriumsalze der Antimonsäuren . . . . .	167	3). Das bromsaure Ammonium . . . . .	191
Das saure pyroantimonsaure Natrium . . . . .	167	4). Das jodsaure Ammonium . . . . .	191
35). Die borsauen Natriumsalze, die Natriumborate . . . . .	167	42). Die Verbindungen des Ammoniums mit Schwefel, die Ammonsulfide . . . . .	192
1). Das pyroborsaure Natrium . . . . .	167	1). Das Einfachschwefelammonium . . . . .	192
2). Das neutrale metaborsaure Natrium . . . . .	169	2). Das Fünffachschwefelammonium . . . . .	193
36). Die kiesel-sauren Natriumsalze, die Natriumsilikate . . . . .	170	3). Das Siebenfachschwefelammon. . . . .	194
1). Das Natriummetasilikat . . . . .	170	43). Die Verbindung des Ammoniums mit Schwefel und Wasserstoff, das Ammoniumsulfhydrat oder Schwefelwasserstoffammonium . . . . .	195
2). Das Natriumtetrasilikat . . . . .	171	44). Die Verbindungen des Ammoniums mit Schwefel und Sauerstoff, die Ammoniumsalze der verschiedenen Schwefelsäuren . . . . .	196
5). Das Lithium . . . . .	172	1). Das (neutrale) schwefligsaure Ammonium . . . . .	196
1). Das Vorkommen des Lithiums . . . . .	172	2). Das schwefelsaure Ammonium . . . . .	197
2). Die Gewinnung des Lithiums . . . . .	173	3). Das unterschweflig- oder dithionigsaure Ammonium . . . . .	197
3). Die Eigenschaften des Lithiums . . . . .	174	45). Die Ammonsalze der Phosphorsäuren, die Ammoniumphosphate . . . . .	198
37). Die Verbindungen des Lithiums . . . . .	175	1). Das einfachsaure oder sekundäre orthophosphorsaure Ammonium . . . . .	198
1). Das Lithiumhydroxyd . . . . .	175	2). Das neutrale di- oder pyrophosphorsaure Ammonium . . . . .	199
2). Das Lithiumnitrat . . . . .	176	3). Das phosphorigsaure Ammonium . . . . .	199
3). Das Lithiumkarbonat . . . . .	176	46). Die arsen- und arsenigsauren Ammoniumsalze . . . . .	200
4). Das Lithiumchlorid . . . . .	177	1). Das einfachsaure orthoarsensaure Ammonium . . . . .	200
5). Das Lithiumbromid . . . . .	177	2). Das zweifachsaure orthoarsensaure Ammonium . . . . .	201
6). Das Jodlithium . . . . .	177	3). Das neutrale orthoarsensaure Ammonium . . . . .	201
7). Das Lithiumsulfat . . . . .	178	47). Die Ammoniumsalze der Antimonsäuren . . . . .	202
8). Das neutrale Lithiumphosphat . . . . .	178	1). Das metaantimonsaure Ammonium . . . . .	202
Anhang: Die Verbindungen des Ammoniums . . . . .	179	2). Das saure pyroantimonsaure Ammonium . . . . .	202
38). Die Ammoniumsalze der Stickstoffsäuren . . . . .	180	48). Die borsauen Ammoniumsalze . . . . .	203
1). Das salpetrigsaure Ammonium . . . . .	180	1). Das pyroborsaure Ammonium . . . . .	203
2). Das salpetersaure Ammonium . . . . .	181	2). Das octoborsaure Ammonium . . . . .	203
39). Die Verbindungen des Ammoniums mit Kohlenstoff und Sauerstoff, die Karbonate des Ammoniums . . . . .	182		
1). Das neutrale oder gesättigte kohlen-saure Ammonium . . . . .	182		
2). Das saure oder primäre kohlen-saure Ammonium . . . . .	183		
40). Die Verbindungen des Ammoniums mit den Halogenen, die Ammoniumsalze der Halogenwasserstoffsäuren oder die Haloidsalze des Ammoniums . . . . .	183		
1). Das Ammoniumchlorid oder Chlorammonium . . . . .	184		
2). Das Ammoniumbromid oder Bromammonium . . . . .	187		
3). Das Jodammonium oder Ammoniumjodid . . . . .	187		
4). Das Fluorammonium oder Ammoniumfluorid . . . . .	188		



	Seite		Seite
b). Die Metalle der alkalischen Erden, die sog. Erdalkalimetalle . . . . .	204	58). Die Baryumsalze der Phosphorsäuren, die Baryumphosphate . . . . .	226
I. Das Baryum . . . . .	204	1). Das neutrale orthophosphorsaure Baryum . . . . .	226
1). Die Darstellung des Baryums . . . . .	204	2). Das einfachsaure orthophosphorsaure Baryum . . . . .	227
2). Die Eigenschaften des Baryums . . . . .	205	3). Das zweifachsaure orthophosphorsaure Baryum . . . . .	227
49). Die Verbindungen des Baryums mit Sauerstoff . . . . .	206	4). Das pyrophosphorsaure Baryum . . . . .	227
1) Das Baryummonoxyd, der Baryt oder die Baryterde . . . . .	206	5). Das neutrale phosphorigsaure Baryum . . . . .	228
2). Das Baryumsuperoxyd . . . . .	207	6). Das unterphosphorigsaure Baryum . . . . .	228
50). Die Verbindungen des Baryums mit Wasserstoff und Sauerstoff, das Baryumhydroxyd . . . . .	208	7). Das neutrale unterphosphorsaure Baryum . . . . .	229
51). Die Verbindungen des Baryums mit Stickstoff und Sauerstoff . . . . .	209	59). Die Baryumsalze der Arsen- und Arsenigsäuren . . . . .	229
1). Das salpetrigsaure Baryum . . . . .	209	1). Das neutrale orthoarsensaure Baryum . . . . .	230
2). Das salpetersaure Baryum . . . . .	211	2). Das einfachsaure orthoarsensaure Baryum . . . . .	230
52). Die Verbindung des Baryums mit Kohlenstoff und Sauerstoff . . . . .	212	3). Das zweifachsaure orthoarsensaure Baryum . . . . .	230
Das kohlen-saure Baryum . . . . .	212	60.) Die Baryumsalze der Antimon- und Borsäuren . . . . .	231
53). Die Verbindungen des Baryums mit den Halogenen, über die Haloidsalze des Baryums . . . . .	213	1). Das metaantimonsaure Baryum . . . . .	231
1). Das Chlorbaryum . . . . .	213	2). Das metaborsaure Baryum . . . . .	231
2). Das Brombaryum . . . . .	214	61). Die Baryumsalze der Kieselsäuren . . . . .	231
3). Das Jodbaryum . . . . .	215	Das neutrale Baryummetasilikat . . . . .	231
4). Das Fluorbaryum . . . . .	216	II. Das Strontium . . . . .	232
54). Die Verbindungen des Baryums mit den Halogenen und Sauerstoff, die Baryumsalze der Halogenoxysäuren . . . . .	216	1). Die Darstellung des Strontiums . . . . .	232
1). Das chlorsaure Baryum . . . . .	216	2). Die Eigenschaften des Strontiums . . . . .	233
2). Das überchlorsaure Baryum . . . . .	217	62). Die Verbindungen des Strontiums mit Sauerstoff, die Strontiumoxyde . . . . .	234
3). Das bromsaure Baryum . . . . .	217	1). Das Strontiumoxyd . . . . .	234
4). Das jodsaure Baryum . . . . .	218	2). Das Strontiumdi- od. -superoxyd . . . . .	234
55). Die Verbindungen des Baryums mit Schwefel, die Sulfide des Baryums . . . . .	218	63). Die Verbindung des Strontiums mit Wasserstoff und Sauerstoff . . . . .	235
1). Das Einfachschwefelbaryum . . . . .	219	Das Strontiumhydroxyd . . . . .	235
2). Das Dreifachschwefelbaryum . . . . .	219	64). Die Verbindungen des Strontiums mit Stickstoff und Sauerstoff, die Strontiumsalze der Stickstoffsäuren . . . . .	236
3). Das Vierfachschwefelbaryum . . . . .	220	1). Das salpetrigsaure Strontium . . . . .	236
56). Die Verbindung des Baryums mit Schwefel und Wasserstoff . . . . .	220	2). Das salpetersaure Strontium . . . . .	238
Das Baryumsulfhydrat . . . . .	220	65). Die Verbindung des Strontiums mit Kohlenstoff und Sauerstoff . . . . .	238
57). Die Verbindungen des Baryums mit Schwefel und Sauerstoff . . . . .	221	Das gesättigte kohlen-saure Strontium . . . . .	238
1). Das schwefligsaure Baryum . . . . .	221	66). Die Verbindungen des Strontiums mit den Halogenen, die Haloidsalze des Strontiums . . . . .	239
2). Das schwefelsaure Baryum . . . . .	222	1). Das Chlorstrontium . . . . .	240
3). Das unterschwefligsaure Baryum . . . . .	223		
4). Das unterschwefelsaure Baryum . . . . .	224		
5). Das trithionsaure Baryum . . . . .	224		
6). Das tetrathionsaure Baryum . . . . .	225		
7). Das pentathionsaure Baryum . . . . .	225		

	Seite		Seite
2). Das Bromstrontium . . . . .	240	76). Die Verbindung des Calciums mit Kohlenstoff und Sauerstoff	259
3). Das Jodstrontium . . . . .	241	Das Calciumkarbonat . . . . .	259
4). Das Fluorstrontium . . . . .	241	77). Die Verbindungen des Calciums mit den Halogenen, die Halogenwasserstoffsalze des Calciums . . . . .	260
67.) Die Verbindungen des Strontiums mit den Halogenen und Sauerstoff, die Strontiumsalze der Halogenoxysäuren . . . . .	242	1). Das Chlorcalcium . . . . .	261
1). Das chlorsaure Strontium . . . . .	242	2). Das Bromcalcium . . . . .	262
2). Das bromsaure Strontium . . . . .	242	3). Das Jodcalcium . . . . .	262
3). Das jodsaure Strontium . . . . .	243	4). Das Fluorcalcium . . . . .	263
68). Die Verbindungen des Strontiums mit Schwefel, die sog. Sulfide des Strontiums . . . . .	243	78). Die Verbindungen des Calciums mit den Halogenen und Sauerstoff . . . . .	264
1). Das Einfachschwefelstrontium . . . . .	243	1). Das unterchlorigsaure Calcium . . . . .	264
2). Das Vierfachschwefelstrontium . . . . .	244	2). Das chlorsaure Calcium . . . . .	269
69). Die Verbindung des Strontiums mit Schwefel und Wasserstoff	245	3). Das bromsaure Calcium . . . . .	270
Das Strontiumsulfhydrat . . . . .	245	4). Das jodsaure Calcium . . . . .	270
70). Die Verbindungen des Strontiums mit Schwefel und Sauerstoff, die schwefelsauren Salze des Strontiums . . . . .	246	79). Die Verbindungen des Calciums mit Schwefel, die Calciumsulfide . . . . .	271
1). Das schwefligsaure Strontium . . . . .	246	1). Das Einfachschwefelcalcium . . . . .	271
2). Das schwefelsaure Strontium . . . . .	247	2). Das Vierfachschwefelcalcium . . . . .	272
3). Das unterschwefligsaure Strontium . . . . .	247	3). Das Fünffachschwefelcalcium . . . . .	273
71). Die Strontiumsalze der Phosphorsäuren, die Strontiumphosphate . . . . .	248	80). Die Verbindung des Calciums mit Schwefel und Wasserstoff	274
1). Das neutrale orthophosphorsaure Strontium . . . . .	248	Das Calciumsulfhydrat . . . . .	274
2). Das einfachsaure orthophosphorsaure Strontium . . . . .	249	81). Die Verbindungen des Calciums mit Schwefel und Sauerstoff	275
3). Das zweifachsaure orthophosphorsaure Strontium . . . . .	249	1). Das schwefligsaure Calcium . . . . .	275
72). Die arsen-, antimon- und bor-sauren Strontiumsalze . . . . .	250	2). Das schwefelsaure Calcium . . . . .	276
1). Das neutrale orthoarsensaure Strontium . . . . .	250	3). Das unterschwefligsaure Calcium . . . . .	277
2). Das antimonsaure Strontium . . . . .	250	82). Die Verbindungen des Calciums mit Phosphor und Sauerstoff, die phosphorsauren Calciumsalze . . . . .	278
3). Das neutrale metaborsaure Strontium . . . . .	251	1). Das neutrale orthophosphorsaure Calcium . . . . .	279
III. Das Calcium . . . . .	251	2). Das einfachsaure orthophosphorsaure Calcium . . . . .	280
1). Die Darstellung des Calciums . . . . .	251	3). Das zweifachsaure orthophosphorsaure Calcium . . . . .	281
2). Die Eigenschaften des Calciums . . . . .	252	4). Das unterphosphorigsaure Calcium . . . . .	282
73). Die Verbindungen des Calciums mit Sauerstoff . . . . .	253	83. Die Calciumsalze der Arsen- und Arsenigsäure . . . . .	283
1). Das Calciummonoxyd . . . . .	253	1). Das neutrale orthoarsensaure Calcium . . . . .	283
2). Das Calciumdi- oder -superoxyd . . . . .	254	2). Das einfachsaure orthoarsensaure Calcium . . . . .	283
74). Die Verbindung des Calciums mit Wasserstoff und Sauerstoff	255	3). Das zweifachsaure orthoarsensaure Calcium . . . . .	283
Das Calciumhydroxyd . . . . .	255	84. Die Calciumsalze der Kieselsäure . . . . .	284
75). Die Verbindungen des Calciums mit Stickstoff und Sauerstoff	257	Das neutrale metakieselsaure Calcium . . . . .	284
1). Das salpetrigsaure Calcium . . . . .	257		
2). Das salpetersaure Calcium . . . . .	258		

	Seite
<b>IV. Das Magnesium</b> . . . . .	285
1). Die Darstellung des Magnesiums	285
2). Die Eigenschaften d. Magnesiums	287
85). Die Verbindung des Magnesiums mit Sauerstoff . . . . .	289
Das Magnesiumoxyd . . . . .	289
86). Die Verbindung des Magnesiums mit Wasserstoff und Sauerstoff	290
Das Magnesiumhydroxyd . . . . .	290
87). Die Verbindungen des Magnesiums mit Stickstoff und Sauerstoff . . . . .	291
1). Das salpetrigsaure Magnesium	291
2). Das salpetersaure Magnesium .	292
88). Die Verbindungen des Magnesiums mit Kohlenstoff und Sauerstoff . . . . .	293
1). Das neutrale kohlen saure Magnesium . . . . .	293
2). Basisch-kohlen saure Magnesiumsalze . . . . .	296
89). Die Verbindungen des Magnesiums mit den Halogenen, die halogenwasserstoffs sauren Magnesiumsalze . . . . .	296
1). Das Chlormagnesium . . . . .	297
2). Das Magnesiumbromid . . . . .	298
3). Das Magnesiumjodid . . . . .	299
4). Das Magnesiumfluorid . . . . .	299
90). Die Verbindungen des Magnesiums mit den Halogenen und Sauerstoff, die Magnesiumsalze der Halogenoxysäuren . . . . .	299
1). Das chlores saure Magnesium . . . . .	299
2). Das bromsaure Magnesium . . . . .	300
3). Das jodsaure Magnesium . . . . .	300
91). Die Verbindungen des Magnesiums mit Schwefel und Sauerstoff, die schwefelsauren Salze des Magnesiums . . . . .	301
1). Das schwefligsaure Magnesium	301
2). Das schwefelsaure Magnesium	302
92). Die Magnesiumsalze der Phosphorsäuren, die Magnesiumphosphate . . . . .	304
1). Das neutrale orthophosphorsaure Magnesium . . . . .	304
2). Das einfachsaure orthophosphorsaure Magnesium . . . . .	305
93). Die arsen- und arsenigsauren, sowie die antimon- und bor sauren Magnesiumsalze . . . . .	306
1). Die 3 Magnesiumorthoarsenate	306
2). Metaantimonsaures Magnesium	306
3). Das metaborsaure Magnesium	307

	Seite
94). Die Magnesiumsalze der Kieselsäuren . . . . .	307
Das metakieselsaure Magnesium .	307
Anhang . . . . .	308
c). Die Metalle der eigentlichen Erden . . . . .	308
<b>I. Das Aluminium</b> . . . . .	309
Die Darstellung und Eigenschaften des Aluminiums . . . . .	309
95). Die Verbindung des Aluminiums mit Sauerstoff . . . . .	311
Das Aluminiumoxyd . . . . .	311
96). Die Verbindungen des Aluminiums mit Sauerstoff und Wasserstoff, die Aluminiumhydroxyde . . . . .	313
1). Das Aluminiumhexahydrat . . . . .	313
2). Das Aluminiumtetrahydrat . . . . .	314
3). Das Aluminiumdihydrat . . . . .	315
97). Die Verbindung des Aluminiums mit Stickstoff und Sauerstoff . . . . .	316
Das salpetersaure Aluminium . . . . .	316
98). Die Verbindungen des Aluminiums mit den Halogenen, die Haloidsalze des Aluminiums .	316
1). Das Chloraluminium . . . . .	316
2). Das Aluminiumbromid . . . . .	318
3). Das Aluminiumjodid . . . . .	318
4). Das Aluminiumfluorid . . . . .	319
99). Die Verbindungen des Aluminiums mit Chlor und Sauerstoff, die halogenoxysauren Aluminiumsalze . . . . .	320
1). Das unterchlorigsaure Aluminium . . . . .	320
2). Das chlores saure Aluminium . . . . .	320
3). Das bromsaure Aluminium und jodsaure Aluminium . . . . .	321
100). Die Verbindungen des Aluminiums mit Schwefel und Sauerstoff, die schwefelsauren Aluminiumsalze . . . . .	321
Das neutrale schwefelsaure Aluminium . . . . .	321
1). Der Kaliumalaun . . . . .	325
2). Der Natriumalaun . . . . .	327
3). Der Ammoniumalaun . . . . .	328
101). Die Verbindungen des Aluminiums mit Phosphor und Sauerstoff, die phosphorsauren Salze des Aluminiums . . . . .	329
1). Das neutrale orthophosphorsaure Aluminium . . . . .	329

	Seite		Seite
2). Das saure orthophosphorsaure Aluminium . . . . .	330	6). Das Fluorerbium . . . . .	356
102). Die Verbindungen des Aluminiums mit Silicium und Sauerstoff, die kiesel-sauren Aluminiumsalze . . . . .	331	7). Das neutrale schwefelsaure Erbium . . . . .	356
1). Die eigentl. Aluminiumsilikate . . . . .	331	<b>VII. Das Terbium . . . . .</b>	<b>357</b>
2). Die Aluminiumdoppelsilikate . . . . .	332	1). Das Terbiumoxyd . . . . .	357
3). Die basischen Aluminiumsilikate . . . . .	332	2). Das salpetersaure Terbium . . . . .	358
<b>II. Das Beryllium . . . . .</b>	<b>335</b>	3). Das neutrale schwefelsaure Terbium . . . . .	358
103). Die Verbindungen des Berylliums . . . . .	336	<b>VIII. Das Ytterbium . . . . .</b>	<b>359</b>
1). Das Beryllium . . . . .	336	1). Das Ytterbiumoxyd . . . . .	359
2). Das Berylliumhydroxyd . . . . .	337	2). Das salpetersaure Ytterbium . . . . .	359
3). Das Berylliumnitrat . . . . .	338	3). Das schwefelsaure Ytterbium . . . . .	359
4). Das neutrale kohlen-s. Beryllium . . . . .	338	<b>IX. Das Thorium . . . . .</b>	<b>360</b>
5). Das Berylliumchlorid . . . . .	338	1). Das Thoriumoxyd . . . . .	361
6). Das neutrale schwefelsaure Beryllium . . . . .	339	2). Das Thoriumhydroxyd . . . . .	362
7). Das neutrale orthophosphor-saure Beryllium . . . . .	340	3). Das salpetersaure Thorium . . . . .	362
<b>III. Das Zirkonium . . . . .</b>	<b>340</b>	4). Das Thoriumtetrachlorid . . . . .	362
104). Die Verbindungen des Zirkoniums . . . . .	342	5). Das Thoriumtetrafluorid . . . . .	363
1). Das Zirkoniumdioxyd . . . . .	342	6). Das neutrale schwefelsaure Thorium . . . . .	364
2). Das salpetersaure Zirkonium . . . . .	343	<b>X. Das Cerium . . . . .</b>	<b>365</b>
3). Das Zirkoniumchlorid . . . . .	343	a). Cerooxydverbindungen . . . . .	366
4). Das Zirkoniumtetrabromid . . . . .	344	1). Das Cerooxyd . . . . .	366
5). Das Zirkoniumtetrafluorid . . . . .	344	2). Das Ceronitrat . . . . .	367
6). Das neutrale schwefelsaure Zirkonium . . . . .	345	3). Das Cerokarbonat . . . . .	367
<b>IV. Das Scandium . . . . .</b>	<b>346</b>	4). Das Cerochlorid . . . . .	368
105). Die Verbindungen des Scandiums . . . . .	346	5). Das Cerofluorid . . . . .	368
1). Das Scandiumoxyd . . . . .	346	6). Das Cerosulfat . . . . .	369
2). Das salpetersaure Scandium . . . . .	347	b). Ceriverbindungen . . . . .	369
3). Das schwefelsaure Scandium . . . . .	347	7). Das Cerioxyd . . . . .	369
<b>V. Das Yttrium . . . . .</b>	<b>348</b>	8). Das Cerinitrat . . . . .	370
106). Die Verbindungen des Yttriums . . . . .	349	9). Das Cerifluorid . . . . .	370
1). Das Yttriumoxyd . . . . .	349	10). Das Cerisulfat . . . . .	371
2). Das salpetersaure Yttrium . . . . .	350	<b>XI. Das Lanthan . . . . .</b>	<b>372</b>
3). Das kohlen-saure Yttrium . . . . .	350	1). Das Lanthanoxyd . . . . .	372
4). Das Chloryttrium . . . . .	350	2). Das Lanthanchlorid . . . . .	373
5). Das Bromyttrium . . . . .	351	3). Das schwefelsaure Lanthan . . . . .	378
6). Das Jodyttrium . . . . .	351	<b>XII. Das Didym . . . . .</b>	<b>374</b>
7). Das Fluoryttrium . . . . .	351	1). Das Didymoxyd . . . . .	374
8). Das schwefelsaure Yttrium . . . . .	352	2). Das Didymchlorid . . . . .	374
9). Das neutrale orthophosphor-saure Yttrium . . . . .	352	3). Das schwefelsaure Didym . . . . .	375
<b>VI. Das Erbium . . . . .</b>	<b>353</b>	<b>B. Schwere Metalle oder Schwermetalle . . . . .</b>	<b>376</b>
107). Die Verbindungen des Erbiums . . . . .	354	a). Die unedlen Metalle . . . . .	376
1). Das Erbiumoxyd . . . . .	354	<b>I. Das Mangan . . . . .</b>	<b>376</b>
2). Das salpetersaure Erbium . . . . .	355	108). Die Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff . . . . .	378
3). Das Chlorerbium . . . . .	355	1). Das Manganoxydul . . . . .	378
4). Das Bromerbium . . . . .	355	2). Das Manganoxyd . . . . .	379
5). Das Joderbium . . . . .	356	3). Das Manganoxyduloxyd . . . . .	380
		4). Das Mangansuperoxyd . . . . .	381
		5). Das Manganheptoxyd . . . . .	383
		109). Die Verbindungen des Mangans mit Wasserstoff und Sauerstoff . . . . .	384
		1). Das Manganoxydulhydrat . . . . .	384
		2). Das Manganoxydhydrat . . . . .	385

	Seite		Seite
110). Die Salze des Mangans . . . .	386	2). Das Uranoxydulhydrat . . . .	434
a). Die Manganoxysalze . . . .	386	3). Das Urantetrachlorid . . . .	435
1). Das salpetersaure Manganoxydul	387	4). Das Uranoxysulfat . . . .	435
2). Das kohlensaure Manganoxydul	387	Uranoxydverbindungen:	
3). Das Manganchlorür . . . .	389	1). Das Uranoxyd, Uranioxyd . . .	436
4). Das schwefelsaure Manganoxydul	390	2). Das salpetersaure Uranyl . . .	436
5). Das orthophosphorsaure Man-		3). Das schwefelsaure Uranyl . . .	437
ganoxydul . . . . .	391	4). Das einfachsaure Uranylortho-	
b). Die Manganoxysalze . . . .	392	phosphat . . . . .	438
1). Das schwefelsaure Manganoxyd	392	V. Das Kobalt . . . . .	429
2). Das neutrale orthophosphor-		Die Darstellung und Eigenschaften	
saure Manganoxyd . . . . .	393	des Kobalts . . . . .	439
c). Mangansäuresalze . . . . .	394	114). Die Verbindungen des Kobalts	440
1). Das mangansaure Kalium . . .	394	Kobaltoxydulverbindungen:	
2). Das übermangansaure Kalium .	396	1). Das Kobaltoxydul . . . . .	441
II. Das Eisen . . . . .	398	2). Das salpetersaure Kobaltoxydul	441
1). Die Darstellung und Eigenschaf-		3). Das schwefelsaure Kobaltoxydul	442
ten des Eisens . . . . .	398	4). Das kieselsaure Kobaltoxydul .	442
a). Das chemisch reine Eisen . .	398	Kobaltoxydverbindungen:	
b). Das sog. Werkeisen . . . .	400	Das Kobaltoxyd . . . . .	443
a). Das Roheisen . . . . .	401	VI. Nickel . . . . .	444
b). Der Stahl . . . . .	403	Die Darstellung und Eigenschaften	
c). Das Schmiedeeisen . . . .	407	des metallischen Nickels . . .	444
111). Die Verbindungen des Eisens	409	115). Die Verbindungen des Nickels	445
A. Oxydulverbindungen . . . . .	410	1). Das Nickeloxydul . . . . .	446
1). Das Eisenoxydul . . . . .	410	2). Das Nickelhydroxydul . . . .	446
2). Das Eisenoxydulhydrat . . .	410	3). Das salpetersaure Nickeloxydul	447
3). Das salpetersaure Eisenoxydul	411	4). Das Nickelchlorür . . . . .	447
4). Das kohlensaure Eisen . . . .	412	5). Das schwefelsaure Nickeloxydul	448
5). Das Eisenchlorür . . . . .	413	116). Die Legierungen des Nickels	449
6). Das schwefelsaure Eisenoxydul	414	a). Nickelkupfer . . . . .	449
7). Das orthophosphorsaure Eisen-		b). Nickelkupferzink . . . . .	449
oxydul . . . . .	415	VII. Das Zink . . . . .	450
B. Oxydverbindungen . . . . .	416	Die Darstellung und Eigenschaften	
1). Das Eisenoxyd . . . . .	416	des metallischen Zinks . . . .	450
2). Das Eisenoxydhydrat . . . .	416	117). Die Verbindungen des Zinks	453
3). Das salpetersaure Eisenoxyd .	417	1). Das Zinkoxyd . . . . .	453
4). Das Eisenchlorid . . . . .	418	2). Das Zinkhydroxyd oder Zink-	
5). Das schwefelsaure Eisenoxyd .	419	oxydhydrat . . . . .	454
6). Das orthophosphor. Eisenoxyd	419	3). Das salpetersaure Zink . . . .	455
III. Das Chrom . . . . .	420	4). Das kohlensaure Zink . . . .	455
Die Darstellung und Eigenschaften des		5). Das Chlorzink . . . . .	456
Chroms . . . . .	420	6). Das schwefelsaure Zink . . . .	457
Die Verbindungen des Chroms . . . .	421	118). Die Legierungen des Zinks .	458
Die Chromoxydulverbindungen . . . .	421	a). Das Messing . . . . .	458
1). Das Chromhydroxydul . . . .	421	b). Die Bronze . . . . .	459
2). Das Chromchlorür . . . . .	422	3). Das Neusilber . . . . .	459
3). Das schwefelsaure Chromoxydul	423	VIII. Das Cadmium . . . . .	459
Die Chromoxydverbindungen:		Die Darstellung und Eigenschaften	
1). Das Chromoxyd . . . . .	423	des metallischen Cadmiums .	459
2). Das Chromoxydhydrat . . . .	424	119). Die Verbindungen des Cad-	
3). Das salpetersaure Chromoxyd .	425	miums . . . . .	461
4). Das Chromchlorid . . . . .	426	1). Das Cadmiumoxyd . . . . .	461
5). Das schwefelsaure Chromoxyd	427	2). Das salpetersaure Cadmium .	461
Das Chromsäureanhydrid . . . . .	429	3). Das kohlensaure Cadmium . .	461
a). Das neutrale chromsaure Kalium	430	4). Das Chlorcadmium . . . . .	462
b). Das dichromsaure Kalium . . .	431	5). Das schwefelsaure Cadmium .	462
IV. Das Uran . . . . .	433		
Die Darstellung und Eigenschaften			
des Urans . . . . .	423		
112). Die Verbindungen des Urans	433		
Uranoxydulverbindungen:			
1). Das Uranoxydul . . . . .	434		



	Seite		Seite
<b>IX. Das Kupfer</b> . . . . .	468	2). Das Zinnchlorür . . . . .	497
Die Darstellung und Eigenschaften des metallischen Kupfers . .	463	3). Das Zinnoxydulsulfat . . . . .	498
119). Die Verbindungen des Kupfers	467	4). Das Zinnoxyd . . . . .	498
Kupferoxydulverbindungen:		5). Die gewöhnliche Metazinnsäure	499
1). Das Kupferoxydul . . . . .	468	6). Das Zinntetrachlorid . . . . .	500
2). Das Kupferchlorür . . . . .	469	7). Das Zinndisulfid . . . . .	500
Kupferoxydverbindungen:		<b>XV. Das Germanium</b> . . . . .	501
1). Das Kupferoxyd . . . . .	470	125). Die Verbindungen des Ger-	
2). Das salpetersaure Kupfer . .	471	maniums . . . . .	502
3). Das neutrale kohlensaure Kupfer-		1). Das Germaniumoxydul . . . . .	503
oxyd . . . . .	471	2). Das Germaniumhydroxydul . .	503
4). Das Kupferchlorid . . . . .	472	3). Das Germaniumdioxyd . . . . .	503
5). Das schwefelsaure Kupferoxyd	473	4). Das Germaniumtetrachlorid . .	503
<b>X. Das Gallium</b> . . . . .	474	<b>XVI. Titan</b> . . . . .	504
Die Darstellung und Eigenschaften des Galliums . . . . .	474	126). Die Verbindungen des Titans	505
120). Die Verbindungen des Galliums	475	1). Das Titandioxyd . . . . .	505
1). Das salpetersaure Gallium . .	475	2). Das Titanetrahydrat . . . . .	505
2). Das Galliumchlorid . . . . .	476	3). Das Titandihydrat . . . . .	506
3). Das schwefelsaure Gallium . .	476	4). Das Titanetetrachlorid . . . . .	507
<b>XI. Das Indium</b> . . . . .	476	<b>XVII. Das Tantal</b> . . . . .	507
Die Darstellung und Eigenschaften des metallischen Indiums . .	476	Das Tantalpentachlorid . . . . .	508
121). Die Verbindungen des Indiums	477	<b>XVIII. Das Niob oder Niobium</b> . . .	509
1). Das salpetersaure Indium . .	477	Das Niobpentoxyd und das Niob-	
2). Das Indiumchlorid . . . . .	478	pentachlorid . . . . .	509
3). Das schwefelsaure Indium . .	478	<b>XIX. Das Wolfram</b> . . . . .	510
<b>XII. Das Blei</b> . . . . .	478	127). Die Verbindungen des Wolframs	511
Die Gewinnung des Bleies . . . .	478	1). Das Wolframtetroxyd . . . . .	511
Die Eigenschaften und Verwertung des Bleies . . . . .	480	2). Das Wolframsäureanhydrid . .	511
122). Die Verbindungen des Bleies	482	3). Die Wolframsäure . . . . .	512
1). Das Bleioxyd . . . . .	482	4). Das Wolframpentachlorid . .	513
2). Das Bleihydroxyd . . . . .	483	5). Das Wolframhexachlorid . .	514
3). Das salpetersaure Bleioxyd . .	484	<b>XX. Das Molybdän</b> . . . . .	514
4). Das kohlensaure Bleioxyd . .	485	Das metallische Molybdän . . . .	514
5). Das Chlorblei . . . . .	486	128). Die Verbindungen des Mo-	
6). Das schwefelsaure Bleioxyd . .	487	lybdäns . . . . .	515
<b>XIII. Das Thallium</b> . . . . .	489	1). Das Molybdändioxyd . . . . .	515
123). Die Verbindungen des Thalliums	490	2). Das Molybdäntrioxyd . . . . .	515
a). Thalloverbindungen:		3). Die Molybdänsäure . . . . .	516
1). Das Thalliumoxydul . . . . .	491	4). Das Molybdäntrichlorid . . .	516
2). Das Thallokarbonat . . . . .	491	5). Das Molybdäntetrachlorid . .	517
3). Das Thalliumchlorür . . . . .	491	6). Das Molybdänpentachlorid . .	517
4). Das schwefelsaure Thallium-		<b>XXI. Das Vanadium</b> . . . . .	518
oxydul . . . . .	492	Die Darstellung und Eigenschaften des metallischen Vanadiums .	518
5). Das Thallioxyd . . . . .	492	129). Die Verbindungen des Vana-	
6). Das salpetersaure Thalliumoxyd	493	diums . . . . .	519
7). Das Thallchlorid . . . . .	493	1). Das Vanadiumpentoxyd . . . .	519
8). Das schwefelsaure Thalliumoxyd	494	2). Die Salze der Vanadinsäure . .	519
<b>XIV. Das Zinn</b> . . . . .	494	3). Die Metavanadinsäure . . . .	520
124). Die Verbindungen des Zinns	496	4). Die Pyrovanadinsäure . . . .	520
a). Die Zinnmonoxydverbindungen . .	497	<b>XII. Das Wismut</b> . . . . .	521
b). Die Zinnidioxydverbindungen . .	497	Das metallische Wismut . . . . .	521
1). Das Zinnoxydul . . . . .	497	130). Die Verbindungen des Wismuts	522
		1). Das Wismutoxyd . . . . .	523
		2). Das Wismuthydroxyd . . . . .	523

	Seite		Seite
3). Das Wismutpentoxyd . . . . .	524	3). Das Platinoxyd . . . . .	568
4). Das Wismutchlorid . . . . .	524	4). Das Platinchlorid . . . . .	569
5). Das salpetersaure Wismut . . . . .	525	<b>V. Das Palladium . . . . .</b>	<b>570</b>
6). Das schwefelsaure Wismut . . . . .	525	Die Gewinnung und Eigenschaften des Palladiums . . . . .	570
b). Die edlen Metalle . . . . .	526	135). Die Verbindungen des Palla- diums . . . . .	571
<b>I. Das Quecksilber . . . . .</b>	<b>526</b>	1). Der Palladiumwasserstoff . . . . .	571
Das metallische Quecksilber . . . . .	526	2). Das Palladiumoxydul . . . . .	572
131). Die Verbindungen des Queck- silbers . . . . .	529	3). Das Palladiumchlorür . . . . .	572
1). Das Quecksilberoxydul . . . . .	530	4). Das Palladiumjodür . . . . .	573
2). Das Quecksilberchlorür . . . . .	531	5). Das Palladiumchlorid . . . . .	573
3). Das Quecksilberjodür . . . . .	532	<b>VI. Das Iridium . . . . .</b>	<b>573</b>
4). Das Quecksilberoxydulnitrat . . . . .	533	Die Gewinnung und die Eigen- schaften des Iridiums . . . . .	573
5). Das schwefelsaure Quecksilber- oxydul . . . . .	533	136). Die Verbindungen des Iridiums . . . . .	574
6). Das Quecksilberoxyd . . . . .	533	1). Das Iridiumchlorür . . . . .	575
7). Das Quecksilberchlorid . . . . .	534	2). Das Iridiumsesquioxyd . . . . .	575
8). Das Quecksilberjodid . . . . .	536	3). Das Iridiumsesquichlorid . . . . .	575
9). Das salpetersaure Quecksilber- oxyd . . . . .	536	4). Das schwefligsaure Iridiumses- quioxyd . . . . .	575
10). Das Quecksilberoxydsulfat . . . . .	537	5). Das Iridiumchlorid . . . . .	576
<b>II. Das Silber . . . . .</b>	<b>538</b>	<b>VII. Das Ruthenium . . . . .</b>	<b>577</b>
Die Gewinnung des Silbers . . . . .	538	Die Darstellung und Eigenschaften des metallischen Rutheniums . . . . .	577
Die Eigenschaften des Silbers . . . . .	544	137). Die Verbindungen des Ru- theniums . . . . .	577
Die Verwendung des metallischen Silbers . . . . .	545	1). Das Rutheniumoxydul . . . . .	578
132). Die Verbindungen des Silbers . . . . .	546	2). Das Rutheniumsesquioxyd . . . . .	578
1). Das Silberoxyd . . . . .	547	3). Das Rutheniumdioxyd . . . . .	578
2). Das salpetersaure Silber . . . . .	548	4). Die Rutheniumsäure . . . . .	578
3). Das Chlorsilber . . . . .	549	5). Das Rutheniumtetraoxyd . . . . .	579
4). Das Bromsilber . . . . .	551	<b>VIII. Das Rhodium . . . . .</b>	<b>579</b>
5). Das Jodsilber . . . . .	552	Die Gewinnung und Eigenschaften des metallischen Rhodiums . . . . .	579
6). Das Schwefelsilber . . . . .	552	138). Die Rhodiumverbindungen . . . . .	580
7). Das schwefelsaure Silber . . . . .	553	1). Das Rhodiumoxydul . . . . .	580
<b>III. Das Gold . . . . .</b>	<b>554</b>	2). Das Rhodiumsesquioxyd . . . . .	580
Das Vorkommen des Goldes . . . . .	554	3). Das Rhodiumdioxyd . . . . .	581
Die Gewinnung des Goldes . . . . .	554	<b>IX. Das Osmium . . . . .</b>	<b>581</b>
Die Eigenschaften und die Ver- wendung des metallischen Goldes . . . . .	557	Die Darstellung und Eigenschaften des metallischen Osmiums . . . . .	581
133). Die Verbindungen des Goldes . . . . .	560	139). Die Verbindungen des Osmiums . . . . .	582
1). Das Goldoxydul . . . . .	561	1). Das Osmiumoxydul . . . . .	582
2). Das Goldchlorür . . . . .	561	2). Das Osmiumsesquioxyd . . . . .	583
3). Das Goldoxyd . . . . .	561	3). Das Osmiumdioxyd . . . . .	583
4). Das goldsaure Kalium . . . . .	562	4). Das osmiumsaure Kalium . . . . .	583
5). Das Goldchlorid . . . . .	562	5). Das Osmiumtetraoxyd . . . . .	583
6). Das Goldbromid . . . . .	563	<b>Anhang:</b>	
7). Das Goldjodid . . . . .	564	Das sog. periodische System der Elemente . . . . .	585
<b>IV. Das Platin . . . . .</b>	<b>564</b>		
Die Gewinnung und die Eigenschaf- ten des Platins . . . . .	564		
134). Die Verbindungen des Platins . . . . .	567		
1). Das Platinoxydul . . . . .	567		
2). Das Platinchlorür . . . . .	567		





**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

Bemerkt sei hier nur:

- 1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen und dauern-**  
**den Gebrauch** zu gestatten.
- 2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen  
und Erklärungen am Schlusse desselben.
- 3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.
- 4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.
- 5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsver-  
zeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung**  
für die Interessenten.
- 6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften  
bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen  
Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Auf-  
gaben und vielen vortrefflichen Figuren.
- 7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das**  
**beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, **das vorzüglichste Lehrbuch**  
**zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und  
Techniker jeder Art.
- 8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

---

 **Das vollständige**

## **Inhaltsverzeichnis** **der bis jetzt erschienenen Hefte**

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

---

**Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.**



685. Heft.

Preis  
des Heftes  
**25 Pf.**

**Chemie**  
und chemische Technologie.  
II. Bd. Forts. v. Heft 684. — Seite 1—16.  
Mit 1 Figur.



# Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —  
mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten  
erläutert durch

**viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,**  
aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

**zum einzig richtigen und erfolgreichen**

**Studium, zur Forthilfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung**  
der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

## **Chemie und chem. Technologie**

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

**II. Band.** — Fortsetzung von Heft 684. — Seite 1—16. Mit 1 Figur.

**Inhalt:**

**Metalle.** Ueber die Metalle im allgemeinen. — Ueber das Vorkommen der Metalle in der Natur. — Ueber die Eigenschaften der Metalle. — Geschichtliches über die Metalle. — Ueber die Einteilung der Metalle. — Leichte Metalle oder Leichtmetalle. — Ueber die Metalle der Alkalien, die Alkalimetalle im allgemeinen. — Ueber das Kalium. — Ueber das Vorkommen des Kaliums im allgemeinen. — Ueber die Darstellung des Kaliums im allgemeinen. — Ueber die Eigenschaften des Kaliums im allgemeinen. — Ueber die Verwendung des Kaliums im allgemeinen. — Ueber die Entdeckung des Kaliums im allgemeinen. — Ueber die Verbindungen des Kaliums mit Wasserstoff. — Ueber das Wasserstoffkalium oder Kaliumhydrogenid im allgemeinen. — Ueber die Verbindungen des Kaliums mit Sauerstoff. — Ueber das Kaliumsuboxyd im allgemeinen. — Ueber das Kaliumoxyd im allgemeinen. — Ueber das Kaliumhyperoxyd im allgemeinen. — Ueber die Verbindungen des Kaliums mit Sauerstoff und Wasserstoff. — Ueber das Kaliumhydroxyd im allgemeinen.

Stuttgart 1890.

Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann  
durch jede Buchhandlung bezogen werden.

**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

# PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25  $\mathfrak{S}$  pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen, etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teiles der mathematischen Disziplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehabten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schul-Unterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapitale lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

**Stuttgart.**

**Die Verlagshandlung.**

# Die Elementar- oder Experimental-Chemie.

## III. Metalle.

**Anmerkung 1.** Nach der im ersten Bande dieses Lehrbuches angegebenen Klassifikation der Elemente (I. Kap. I. Seite 21) teilt man dieselben ihren allgemeinen Eigenschaften entsprechend in zwei Gruppen, in Metalloide und Metalle, ein. Während jene im vorhergehenden (unter II.) besprochen sind, handelt der nun folgende dritte Teil des Werkes von den Metallen.

### Ueber die Metalle im allgemeinen.

**Frage 1.** Welche chemischen Elemente werden als „Metalle“ bezeichnet?

**Erkl. 1.** Die Bezeichnung „Metalle“ ist nach *Plinius* darauf zurückzuführen, dass dieselben in der Natur nie vereinzelt vorkommen, sondern stets in Gängen hintereinander (nach anderen) = *μετ' ἄλλα* (met-alla) gefunden werden.

**Erkl. 2.** Die in nebenstehender (knappen) Definition hervorgehobenen Eigenschaften unterscheiden die Metalle jedoch nicht scharf von den Metalloiden; so rechnen wir z. B. den Graphit nicht zu den Metallen, obgleich er glänzend ist und Wärme und Elektrizität leiten kann. Wenn wir denselben als Metalloid betrachten, so thut dies der nebenstehenden Definition keinen Abbruch, weil dieselbe ja, was sehr zu beachten ist, auf quantitativen Unterschieden basiert, keineswegs aber Glanz, sowie Leitungsvermögen für Wärme und Elektrizität den Metalloiden völlig abspricht.

**Antwort.** Als „Metalle“<sup>1)</sup> bezeichnet man diejenigen Elemente, welche starken Glanz (den sog. Metallglanz) besitzen und Wärme, sowie Elektrizität gut zu leiten vermögen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1.

<sup>2)</sup> „ „ 2.

### a). Ueber das Vorkommen der Metalle in der Natur.

**Frage 2.** Wie finden sich die Metalle in der Natur?

**Erkl. 3.** Die Alkali-, Erdalkali- und Erdmetalle können wegen ihren chemischen Eigenschaften, namentlich ihrer grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff, gediegen in der Natur nicht vorkommen.

**Antwort.** Von den Metallen<sup>1)</sup> finden sich einige aus der Reihe der Schwermetalle in sog. gediegenem Zustande, d. h. unverbunden. Meist aber sind die in der Natur vorkommenden gediegenen Metalle<sup>2)</sup> mit anderen mehr oder weniger stark vermischt. Sie finden sich ausschliesslich in den Gesteinen der ältesten

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 3.

<sup>2)</sup> „ „ 4.

**Erkl. 4.** Während das natürliche Silber in gediegenem Zustande meist völlig rein vorkommt, sind dem in der Natur gefundenen Golde fast immer Silber, dem Platin die sog. Platinmetalle beigemengt.

**Erkl. 5.** Als Erze bezeichnen wir die natürlich vorkommenden Verbindungen der Schwermetalle mit Sauerstoff, Schwefel, sowie die kohlsauren Salze derselben.

**Erkl. 6.** Oxyde der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle können nicht natürlich vorkommen, da sie sich in Wasser überaus leicht lösen und mit Säuren, welche sich in der Natur wirklich finden, sich sofort zu Salzen umsetzen würden.

Formationen in kleinen Mengen eingesprengt, sowie in den durch Zertrümmerung daraus entstandenen Ablagerungen. Die übrigen Schwermetalle kommen fast nur vererzt als sog. Erze <sup>1)</sup> vor. Letztere bilden Lager, Gänge oder Stöcke in den Gesteinen fast aller Formationen, entweder an ihrer ursprünglichen Bildungsstätte oder dieselben sind infolge mechanischer Einflüsse (vulkanische Vorgänge bzw. Wirkung des Wassers) an andere Plätze transportiert. Von den Erdmetallen <sup>2)</sup> kommen die Oxyde in der Natur allein, am häufigsten aber mit Kieselsäure verbunden in den Silikaten vor. Die Erdmetalle finden sich in Form ihrer kieselsauren, kohlsauren und schwefelsauren Salze, die Alkalimetalle hauptsächlich als kieselsaure Salze und besonders das Natrium in Form seines chlorwasserstoffsäuren Salzes.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 5.

<sup>2)</sup> „ „ 6.

## b). Ueber die Eigenschaften der Metalle.

**Frage 3.** Durch welche weiteren Eigenschaften sind die Metalle charakterisiert?

**Erkl. 7.** Alle Metalle in grösseren Stücken zeigen jenen eigentümlichen, spiegelnden Glanz, welcher unter dem Namen Metallglanz bekannt ist. Werden dieselben aber äusserst fein pulverisiert oder durch gewisse chemische Reagentien aus Lösungen ihrer Salze niedergeschlagen, so fehlt ihnen meistens dieser Glanz, vielmehr stellen sie dann schwarze oder graue Pulver dar. Reibt man letztere aber mit harten glatten Körpern, z. B. dem sog. Polierstahl, oder erhitzt man dieselben zum Schmelzen, so nehmen sie jenen charakteristischen Glanz wieder an.

**Erkl. 8.** Als „dehnbar“ bezeichnet man diejenigen Metalle, welche durch Schlagen mit dem Hammer resp. durch geeignete Walzvorrichtungen entweder bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur zu dünnen Platten verarbeitet werden können. Alle die Metalle, welche unter dem Hammer in Stücke zerspringen, z. B. das Arsen, Antimon und Wismut, heissen „spröde“. Ein merkwürdiges Verhalten zeigt das Zink; bei gewöhnlicher Temperatur ist es brüchig, bei 100° dehnbar, bei 200° wieder spröde.

**Antwort.** Ausser dem sog. Metallglanz <sup>1)</sup> und der Fähigkeit, Wärme und Elektrizität gut zu leiten, besitzen die Metalle im wesentlichen folgende Eigenschaften:

Mit Ausnahme des (tropfbar flüssigen) Quecksilbers sind alle bei gewöhnlicher Temperatur starr, lassen sich schmelzen, sind teils weich, teils spröde, teils dehnbar oder duktil <sup>2)</sup> und kristallisieren <sup>3)</sup> regulär oder hexagonal-rhomboëdrisch (nur Zinn kristallisiert quadratisch).

Dieselben sind undurchsichtig; nur das Gold macht eine Ausnahme, indem es zu dünnen Blättchen, dem Blattgolde der Goldschläger, ausgearbeitet, das Licht mit grüner Farbe durchlässt.

Im Gegensatz zu den Metalloiden vereinigen sie sich meist nicht mit Wasserstoff, bilden aber sämtlich mit Sauerstoff

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 7 u. Antw. der Frage 30 (Bd. I).

<sup>2)</sup> „ „ 8

<sup>3)</sup> „ „ 9.



Schliesslich gibt es noch eine Reihe von Metallen, welche dehnbar sind und gleichzeitig selbst in dünnen Plättchen soviel Festigkeit, d. i. Widerstandskraft gegen Zerreißen, besitzen, dass sie sich zu Draht ausziehen lassen. Metalle, bei welchen diese beiden Eigenschaften, Dehnbarkeit und Festigkeit, zusammen vorkommen, bezeichnet man als „duktile“.

**Erkl. 9.** Da es an geeigneten Lösungsmitteln fehlt, von denen die Metalle als solche unzersetzt aufgenommen werden, so ist es nicht leicht, Metalle auf künstlichem Wege zur Kristallisation zu bringen.

Indessen zeigen fast alle nach vorausgegangenem Schmelzen erstarrte Metalle beim allmählichen Erkalten auf ihrer Oberfläche oder im Innern Spuren von mehr oder weniger deutlicher Kristallisation. Andererseits ist diese kristallinische Struktur der Metalle von grossem Einfluss auf deren Festigkeit, indem solche mit deutlich ausgesprochenem Kristallisationsvermögen meist geringe Festigkeit besitzen resp. brüchig sind. Hieraus darf man aber nicht folgern, dass nicht leicht kristallisierende Metalle auch grosse Festigkeit besitzen, wie es z. B. das Blei lehrt.

**Erkl. 10.** Nach *Libavius* ist die Bezeichnung „Amalgam“ von dem griech. *μάλαγμα* (*malagma*) = erweichender oder weicher Körper abzuleiten (siehe im I. Bd. die Erkl. 1092—1095).

Oxyde; letztere geben mit Wasser die sog. Basen<sup>1)</sup>, während die Oxyde der Metalloide sich mit Wasser zu den Säuren vereinigen. Sie gehen sämtlich Verbindungen mit Chlor, Schwefel und anderen Metalloiden ein und vereinigen sich ferner untereinander zu Verbindungen, welche Legierungen oder, falls Quecksilber einen Bestandteil derselben ausmacht, Amalgame<sup>2)</sup> genannt werden.

<sup>1)</sup> Siehe Antwort der Fragen 119 u. 120 (Bd. I).

<sup>2)</sup> „ Erkl. 10.

### c). Geschichtliches über die Metalle.

**Frage 4.** Was ist in geschichtlicher Beziehung von den Metallen erwähnenswert?

**Erkl. 11.** Der erste, welcher dem Wesen der Metalle nachforschte, war *Geber*; nach ihm enthält jedes Metall zwei Bestandteile, nämlich 1). Quecksilber als Träger der Schmelzbarkeit, Dehnbarkeit und des Glanzes, 2). Schwefel als Träger der Veränderlichkeit durch die Wärme. Die Verschiedenheit der einzelnen Metalle beruht nach ihm allein auf der verschiedenen Menge und Form, in denen jene beiden Bestandteile nebeneinander vorkommen. Diese Lehre blieb lange bestehen, obgleich *Basilus Valentinus* (am Ende des 15. Jahrh.) sich zu der Annahme eines dritten Bestandteils genötigt sah, nämlich des „Salzes“, womit er das beim Erhitzen zurückbleibende bezeichnete. Um 1700 definierte *Stahl* der von ihm begründeten Phlogistontheorie entsprechend die Metalle als Verbindungen von Metallkalk (= dem Salz von *Basilus Valentinus*) und Phlogiston. Erst *Lavoisier* erkannte, nachdem er die Phlogistontheorie und die ihr angepasste Lehre *Stahls* von den Metallen als unhaltbar erwiesen hatte, die letzteren als einfache Körper.

**Antwort.** Die alten Kulturvölker kannten folgende Metalle: Gold, Silber, Kupfer, Eisen, Blei und Zinn, für welche sie bereits die Hämmerbarkeit, den Glanz und die Schmelzbarkeit als besonders charakteristisch<sup>1)</sup> hervorhoben. Zu diesen Metallen kamen bis gegen Ende des vorigen Jahrhunderts ca. weitere sechs hinzu. Als dann aber die analytische Chemie wesentlich vervollkommen wurde, vor allem *Davy* 1807 erkannt hatte, dass die Alkalien und Erden keine einfachen Substanzen, sondern Sauerstoffverbindungen von gewissen Metallen sind, und als er auch daraus die Abscheidung der letzteren lehrte, da wuchs die Zahl der bekannten Metalle schnell. In den allerletzten Jahren sind weiter mit Hilfe der Spektralanalyse<sup>2)</sup> zahlreiche Metalle ent-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 11.

<sup>2)</sup> „ „ 12.



**Erkl. 12.** Zahlreiche Verbindungen der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und einiger Schwermetalle vermögen, in einer nicht leuchtenden Flamme verdampft, derselben charakteristische Färbungen zu verleihen. Wird eine so gefärbte Flamme durch ein Prisma betrachtet, so erblickt man ein Spektrum, d. h. ein in die Länge gezogenes Bild von einem Teil der Flamme. In diesem Spektrum treten an ganz bestimmten, immer wiederkehrenden Stellen charakteristisch gefärbte Linien auf. Während beim Einführen verschieden färbender Körper in eine Flamme dem blossen Auge die weniger helle Färbung gewöhnlich von der intensiveren verdeckt wird, so zeigt das beim Hindurchsehen durch ein Prisma erhaltene Spektrum für jede einzelne in der Flamme glühende Substanz die derselben eigenen hellen Linien an, welche entweder gleichzeitig erscheinen oder, falls die Produkte verschiedene Flüchtigkeit besitzen, nacheinander auftreten. Aus der Beschaffenheit eines solchen Spektrums kann man daher die in einer Flamme als Gase glühenden Produkte bestimmen. Hierauf beruht die im Jahre 1859 von *Kirchhof* und *Bunsen* begründete Spektralanalyse. Näheres darüber sowie über die bei derselben benutzten Apparate: Spektralapparat, Spektroskop etc. siehe in demjenigen Lehrbuch der *Kleyerschen* Encyklopädie, welches die Physik behandelt.

deckt, so dass man bis jetzt mehr als 50 derselben kennt.

#### d). Ueber die Einteilung der Metalle.

**Frage 5.** Wie teilt man zweckmässig die Metalle ein?

**Antwort.** Man teilt die Metalle, je nachdem ihr spezif. Gewicht kleiner oder grösser als 5 ist, zunächst in zwei grosse Gruppen ein, in die der leichten und die der schweren Metalle, jede dieser beiden Gruppen alsdann weiter in verschiedene Unterabteilungen nach folgendem Schema:

##### A.

##### Leichte Metalle oder Leichtmetalle.

- |   |   |                    |
|---|---|--------------------|
| a). Die Metalle der Alkalien <sup>1)</sup>          | { | 1). Kalium . . K   |
|   |   | 2). Rubidium . Rb  |
|   |   | 3). Cäsium . . Cs  |
|   |   | 4). Natrium . Na   |
|   |   | 5). Lithium . Li   |
| b). Die Metalle der alkalischen Erden <sup>2)</sup> | { | 1). Baryum . . Ba  |
|   |   | 2). Strontium . Sr |
|   |   | 3). Calcium . Ca   |
|   |   | 4). Magnesium Mg   |

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 13.

<sup>2)</sup> „ „ 14.

**Erkl. 13** Die Metalle der Alkalien oder Alkalimetalle sind bei gewöhnlicher Temperatur weich, schmelzen bei niedriger Temperatur und verflüchtigen sich bei starkem Erhitzen. Sie sind leichter als Wasser (Rubidium ausgenommen), besitzen überaus starke Affinität zum Sauerstoff, zersetzen das Wasser äusserst energisch unter Wasserstoffentwicklung, wobei sie gleichzeitig in Hydroxyde übergeführt werden. Letztere sind in Wasser leicht löslich, und die so entstehenden Lösungen besitzen stark basische Eigenschaften. In Wasser sind die kohlensauren Salze der Alkalimetalle leicht löslich. — Den Verbindungen der Alkalimetalle sind in jeder Hinsicht die des Ammoniums ähnlich. Letztere werden daher im vorliegenden Werke anhangsweise bei den Alkalimetallen besprochen. Schon jetzt sei darauf hingewiesen, dass es noch nicht gelungen ist, das den Ammoniumverbindungen zu Grunde liegende Element (bezw. Radikal), welches den Alkalimetallen entspräche, zu isolieren, dass aber das dem Kalium- und Natriumamalgam analoge Ammoniumamalgam existiert und auch genau erforscht ist.

**Erkl. 14.** Die Metalle der alkalischen Erden sind bei gewöhnlicher Temperatur hart, besitzen Duktilität und ein höheres spezifisches Gewicht als Wasser. Ihre Affinität zum Sauerstoff ist schwächer als die der Alkalimetalle. Das Wasser wird von Baryum, Strontium und Calcium ebenfalls zersetzt (von Magnesium selbst beim Kochen nur langsam). Ihre Oxyde, welche durch Kohle, Eisen oder Wasserstoff nicht zu Metall reduziert werden können, vereinigen sich mit Wasser zu Hydroxylverbindungen, welche schwächer basisch sind und sich weniger leicht in Wasser lösen als die Alkalihydroxyde. (Die Löslichkeit in Wasser nimmt vom Baryum- zum Magnesiumhydrat bedeutend ab, so dass letzteres darin fast unlöslich ist.) Die kohlensaueren Salze der Erdmetalle sind in Wasser unlöslich.

c). Die Metalle der  
eigentlichen Erden<sup>1)</sup>

- 1). Aluminium Al
- 2). Beryllium Be
- 3). Zirkonium Zr
- 4). Scandium . Sc
- 5). Yttrium . . Y
- 6). Erbium . . E
- 7). Terbium . Tr
- 8). Ytterbium Yb
- 9). Thorium . Th
- 10). Cerium . . Ce
- 11). Lanthan . La
- 12). Didym . . Di

## B.

### Schwere Metalle oder Schwermetalle.

**Erkl. 15.** Die Metalle der eigentlichen Erden, welche mit Ausnahme von Aluminium und Beryllium als solche nur wenig erforscht sind, haben ein höheres spezifisches Gewicht als Wasser und zersetzen dieses bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Ihre Oxyde (Erden genannt) sind in Wasser unlöslich, ebenso wie die ihnen entsprechenden Hydroxylverbindungen. Letztere geben mit Säuren Salze, verbinden sich aber auch mit starken Basen, besitzen also gleichzeitig basischen und sauren Charakter.

a). Unedle Metalle<sup>2)</sup> . .

- 1). Mangan . . Mn
- 2). Eisen . . Fe
- 3). Chrom . . Cr
- 4). Uran . . . U
- 5). Kobalt . . Co
- 6). Nickel . . Ni
- 7). Zink . . . Zn
- 8). Cadmium . Cd
- 9). Kupfer . . Cu
- 10). Gallium . . Ga
- 11). Indium . . In
- 12). Blei . . . Pb
- 13). Thallium . Tl
- 14). Zinn . . . Sn
- 15). Germanium Ge
- 16). Titan . . . Ti
- 17). Tantal . . Ta
- 18). Niobium . Nb
- 19). Wolfram . W
- 20). Molybdän . Mo
- 21). Vanadium . V
- 22). Wismut . . Bi

**Erkl. 16.** Für die unedlen, schweren Metalle lassen sich nicht mehr bestimmte allgemeine Gruppeneigenschaften angeben. Sie bilden meist mehrere Verbindungen mit Sauerstoff, welche beim Glühen für sich beständig, durch Kohlenstoff oder Wasserstoff aber reduziert werden, in Wasser schwer- bis unlöslich und ihrem chemischen Verhalten nach teils basische, teils saure, teils indifferente Eigenschaften besitzen.

b). Edle Metalle<sup>3)</sup> . . .

- 1). Quecksilber Hg
- 2). Silber . . Ag
- 3). Gold . . . Au
- 4). Platin . . Pt
- 5). Palladium . Pd
- 6). Iridium . . Ir
- 7). Ruthenium Ru
- 8). Rhodium . Rh
- 9). Osmium . . Os

**Erkl. 17.** Die edlen Schwermetalle sind ausser durch ihren hohen Metallglanz durch äusserst geringe Affinität zum Sauerstoff charakterisiert, verändern sich an der Luft selbst beim Erhitzen nicht, d. i. sie nehmen keinen Sauerstoff auf. Dieselben vermögen Wasser unter keinen Umständen zu zersetzen. Ihre Oxyde und Hydroxyde, welche nur auf indirektem Wege dargestellt werden können, sind in Wasser unlöslich und teils basischer, teils saurer Natur.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 15.

<sup>2)</sup> „ „ 16.

<sup>3)</sup> „ „ 17.

## A. Leichte Metalle oder Leichtmetalle.

### a). Ueber die Metalle der Alkalien, die Alkalimetalle im allgemeinen.

**Frage 6.** Durch welche allgemeinen Eigenschaften sind die Alkalimetalle charakterisiert?

**Antwort.** Die Metalle der Alkalien oder Alkalimetalle sind sämtlich einwertig, mit Ausnahme des Rubidiums leichter als Wasser, besitzen im frischen Zustande starken Glanz, den sie jedoch in Berührung mit der atmosphärischen Luft sehr rasch verlieren, indem sie sich infolge ihrer grossen Affinität zum Sauerstoff überaus leicht oxydieren. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen sie bereits äusserst energisch das Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff, wobei sie selbst in Hydroxyde übergeführt werden. Diese sind in Wasser leicht löslich und lassen sich bei hoher Temperatur unzersetzt verflüchtigen. Ihre Hydroxylverbindungen, welche man allgemein als Alkalien bezeichnet, sind die stärksten Basen. Mit wenigen Ausnahmen sind die Salze der Alkalimetalle sämtlich in Wasser leicht löslich. Ihre kohlensauren Salze sind beständig, indem sie selbst bei starkem Glühen kein Kohlensäureanhydrid abgeben.

### I. Ueber das Kalium.

Symbol = K oder Ka. Atomgewicht = 39. Einwertig.

#### 1). Ueber das Vorkommen des Kaliums im allgemeinen.

**Frage 7.** Wie findet sich das Kalium in der Natur?

**Erkl. 18.** Ueber die Herkunft des Wortes „Kalium“ ist folgendes anzuführen:

*H. Davy* nannte das von ihm auf elektrolytischem Wege aus Kaliumhydroxyd abgeschiedene Metall „Potassium“. Letzteres übersetzte *Gilbert* ins Deutsche durch „Kalium“. Diese Bezeichnung steht in offener Beziehung zum Worte „Alkali“, welches arabischen Ursprungs und aus dem arabischen Worte „kaljun“ = Pflanzenasche und dem vorgesetzten Artikel „al“ gebildet worden ist. Anfänglich bezeichneten die Araber mit „alkaljun“ das in der Asche der Strandpflanzen enthaltene Natriumkarbonat, fassten aber im Laufe der Zeit unter diesem gemeinschaftlichen Namen auch das Ammonium-

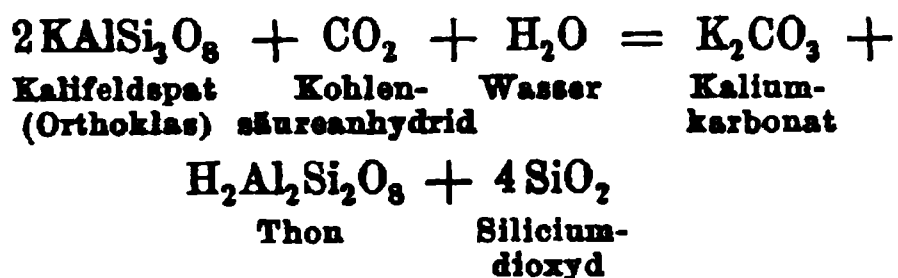
**Antwort.** Das Kalium<sup>1)</sup> kann wegen seiner Eigenschaften weder in freier Form noch als Oxyd in der Natur vorkommen. Mit anderen Elementen verbunden findet es sich dagegen in grossen Mengen. Vor allem bildet es als kieselsaures Salz in Gemeinschaft mit anderen Silikaten die Feldspat- und Glimmergesteine, welche ihrerseits an dem Aufbau der (älteren) Gebirge vorwiegend beteiligt sind. Da aus letzteren infolge allmählicher Verwitterung<sup>2)</sup> durch die Atmosphärien, die

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 18.

<sup>2)</sup> „ „ 19.

karbonat, sowie das in der Asche von Landpflanzen vorkommende Kaliumkarbonat zusammen.

**Erkl. 19.** Der Zerfall der Gebirgsmassen sowie die damit in Zusammenhang stehende Bildung der Ackerkrume unter dem Einfluss der in der atmosphärischen Luft enthaltenen Kohlensäure und der Wasserdämpfe, der sog. Atmosphärien, kann durch folgende Gleichung erläutert werden:



Hiernach entsteht z. B. aus Feldspat und in ähnlicher Weise aus dem analog zusammengesetzten Kaliglimmer neben Kaliumkarbonat ein Aluminiumsilikat = Thon und Siliciumdioxyd = Sand. Letztere zwei Bestandteile setzen aber vorwiegend die Ackererde zusammen, welcher ausserdem das nach obiger Gleichung entstandene Kaliumkarbonat beigemischt ist. Letzteres, ebenso wie die durch weitere Umsetzungen daraus entstehenden Kaliumsalze werden wegen ihrer Löslichkeit in Wasser von den Pflanzen aufgenommen, zu deren Gedeihen sie unbedingt erforderlich sind (daher die Düngung mit Kalisalzen), andererseits gelangen jene Kaliumverbindungen mit den zur Ernährung dienenden Pflanzen weiter in den tierischen Körper, worauf das Vorkommen von Kaliumsalzen im Tierfleisch, in dem sog. Wollschweiss der Schafe u. s. w. zurückzuführen ist.

sog. Ackerkrume, d. i. der Ackerboden vorwiegend entstanden ist und noch entsteht, so ist es auch in letzterem sowie in den darauf wachsenden Pflanzen reichlich enthalten, zu deren Gedeihen es überhaupt erforderlich ist. Schliesslich macht das Kalium einen nie fehlenden Bestandteil des tierischen Körpers aus und findet sich vor allem im Fleisch. Neben Chlornatrium kommt das Kaliumsulfat und Chlorkalium im Meerwasser vor, sowie in allen jenen Salzlagern, welche, wie die von Stassfurt bei Magdeburg, von Kalucz in Galizien u. a., nach geologischen Untersuchungen durch Austrocknen gewaltiger Meeresbecken entstanden sind.

## 2). Ueber die Darstellung des Kaliums im allgemeinen.

**Anmerkung 2.** Bei allen Experimenten mit metallischem Kalium sowie überhaupt mit den freien Alkalimetallen ist die grösste Vorsicht zu beachten, da sich dasselbe einerseits an der Luft äusserst leicht oxydiert, andererseits aber mit Wasser sehr energisch unter Bildung von Kaliumoxyd bzw. Kaliumlauge reagiert, wobei der frei werdende Wasserstoff sich meistens entzündet. Man darf also Kalium nie längere Zeit an der Luft liegen lassen, sondern muss es stets unter trockenem Steinöl aufbewahren, von welchem es vor der Berührung mit Luft geschützt wird. Auch darf man es nicht direkt mit den Händen berühren, weil diese wegen ihrer natürlichen Feuchtigkeit Anlass zur Bildung des scharf ätzenden, die Haut verbrennenden Kaliumhydroxyds geben würden. Aus diesem Grunde ist es nötig, das metallische Kalium, sobald es sich z. B. um ein Zerschneiden desselben handelt, zum Teil mit trockenem Fliess- oder Filtrierpapier zu umhüllen, welches einerseits das anhängende Petroleum aufsaugt, andererseits aber eine direkte Berührung von Hand und Metall verhindert.

**Frage 8.** Wie gewinnt man metallisches Kalium?

**Erkl. 20.** Das Kalium, welches auch noch die Namen: Potassium und Tanär führt, wird englisch und französisch = Potassium, spanisch = Potasio und italienisch = Potassio genannt.

**Antwort.** Das metallische Kalium<sup>1)</sup> kann nach folgenden Methoden gewonnen werden:

1). Durch Zersetzung von Kaliumoxyd-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 20.

**Erkl. 21.** *Davy* gelang es (1807) zuerst, durch einen starken, einer kräftigen *Voltas*chen Säule entstammenden galvanischen Stroms schwach angefeuchtetes Aetzkali zu zerlegen. Dasselbe befand sich in einem als Kathode dienenden Platinlöffelchen, während der als Anode benutzte Platindraht des positiven Pols in das Aetzkali eintauchte. Beim Schliessen des Stroms schmolz das Kalihydrat und zu gleicher Zeit schieden sich an dem Platinlöffel, d. i. dem negativen Pole, metallische Kugeln aus, welche von *Davy* gesammelt und als neues Element — später in Deutschland Kalium genannt — erkannt wurden. Mit dieser Thatsache fiel die bisherige Annahme, dass die sog. Alkalien einfache Körper seien, was auch von *Lavoisier* bereits lange vorher angezweifelt war.

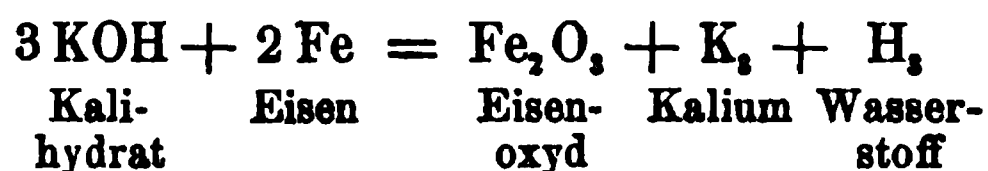
Da bei dem *Davy*schen Versuche das entstandene Kalium mit der Luft in Berührung kommt, sich also nur schwer in reinem Zustande isolieren lässt, so hat *Seebeck* dieses Experiment dahin modifiziert, dass er kleine hohle Kegel aus entwässertem Kalihydrat sich darstellte, welche er mit reinem Quecksilber füllte und auf ein als Anode (positiver Pol) dienendes Platinblech stellte, während in das Quecksilber die Kathode eintauchte. Das an letzterer abgeschiedene Kalium vereinigt sich sofort mit dem Quecksilber zu Amalgam, welches weit beständiger ist als das metallische Kalium. Erhitzt man jenes in einer Retorte, in welche zugleich etwas Steinöl gegossen ist, um durch dessen Dampf die Luft daraus zu verdrängen, so destilliert das Quecksilber bei 360° über, während metallisches Kalium zurückbleibt.

**Erkl. 22.** Die Darstellung des metallischen Kaliums durch Zersetzung von geschmolzenem Aetzkali mittels weissglühenden Eisens ist von *Gay-Lussac* und *Thénard* entdeckt. Später fand *Curaudau*, dass sich das Kalihydrat auch durch Kohle bei Weissglühhitze zu Metall reduzieren lässt. Da aber ersteres bei dieser Temperatur bereits flüchtig ist, so konnte nach letzterer Methode das Kalium nur in sehr schlechter Ausbeute gewonnen werden.

**Erkl. 23.** Da durch Reduktion mittels Kohle Aetzkali infolge seiner Flüchtigkeit nur unvollständig zu Kaliummetall reduziert wird, verwandte *Brunner* statt des Kalihydrats das leicht wasserfrei zu erhaltene und absolut feuerbeständige Kaliumkarbonat (Pottasche) und schuf dadurch eine Methode, welche noch jetzt ihrem Prinzip nach im Gebrauch ist. Verbessert wurde dieselbe von *Donny* und *Mareska*, später noch von *Wöhler*. Die Reduktion wird in Zugöfen (siehe Fig. 1) ausgeführt, welche dermassen konstruiert sind, dass der zu einem hohen, gut ziehenden Schornstein *S* führende Heizraum *H* Cylinderform und eine Höhe von mindestens  $\frac{1}{2}$  Meter über dem aus starken Eisenstäben *E* gebildeten Rost *R* besitzt. In der Mitte der Vorderwand befindet sich eine kreisförmige, durch einen eisernen Ring eingefasste Oeffnung *O*, zu

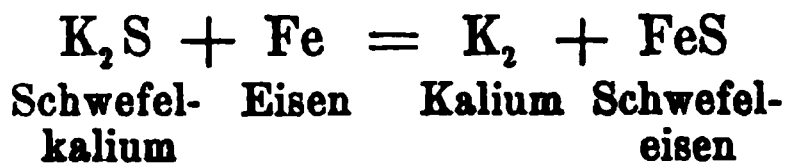
hydrat mittels eines starken galvanischen Stroms<sup>1)</sup>. Letzterer zerlegt hierbei das Kaliumhydroxyd in Wasserstoff, Sauerstoff und Kalium. Von diesen werden das Kalium in Form von kleinen Metallkugeln nebst dem Wasserstoff am negativen Pol der den Strom erzeugenden galvanischen Säule abgeschieden,

2). wenn geschmolzenes Kalihydrat mit Eisen<sup>2)</sup> in Berührung kommt, welches bis zur Weissglut erhitzt ist. Nach der Gleichung:



vermag das weissglühende Eisen dem Kaliumhydroxyd den Sauerstoff zu entziehen, da bei dieser hohen Temperatur die Verwandtschaft des Eisens zum Sauerstoff die von Kalium zu Sauerstoff überwiegt, infolgedessen Kalium in Dampf- form mit Wasserstoff gemischt entweicht, während Eisenoxyd zurückbleibt.

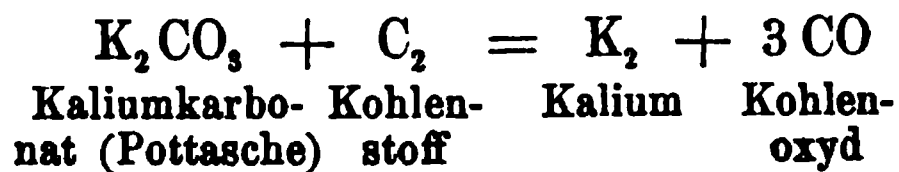
3). Durch Erhitzen von Schwefelkalium mit Eisenfeile bis zur Rotglut. Entsprechend der Gleichung:



vereinigt sich das Eisen mit dem Schwefel des Kaliumsulfids und macht aus letzterem Kalium frei.

Diese genannten Methoden haben keine praktische Bedeutung. In der Technik gewinnt man das metallische Kalium ausschliesslich

4). durch Zersetzung des kohlensauren Kalis mittels Kohle bei Weissglühhitze<sup>3)</sup>. Unter Kohlenoxydbildung wird bei der genannten Temperatur das Karbonat von der Kohle zu metallischem Kalium gemäss der Gleichung:



reduziert. Man benutzt als Material zur Darstellung am zweckmässigsten den aus

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 21.

<sup>2)</sup> „ „ 22.

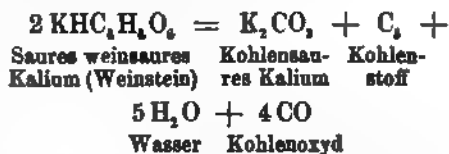
<sup>3)</sup> „ „ 23.

derem Verschlusse ein rundes Eisenblech dient, welches mittels Schrauben fest auf den eisernen Ring aufpasst und in der Mitte ein Loch für das die Retorte *G* mit Vorlage *V* verbindende Rohr *L* besitzt. Als Retorten verwendet man schmiedeeiserne Gefässe, welche vor dem Gebrauch im Innern sorgfältig getrocknet und durch anhaltendes Glühen im Wasserstoffstrom von Rost befreit werden müssen. Eine in die Oeffnung der Retorte luftdicht eingeschraubte Röhre *L* führt zur Vorlage. Diese besteht am zweckmässigsten aus zwei kupfernen, von aussen kühlbaren Kästen *K*<sup>1</sup> und *K*<sup>2</sup>, deren unterer *K*<sub>1</sub> oben offen und zur Hälfte mit Steinöl gefüllt ist, während umgekehrt der obere *K*<sub>2</sub> unten offen ist und in den unteren bequem hineinpasst. Ausserdem befinden sich in der Vorlage drei Oeffnungen: eine *a* für das Verbindungsrohr, dieser genau gegenüber eine zweite *b* für den zur Reinigung des Verbindungsrohrs dienenden Hohlbohrer *B*, sowie eine dritte *c*, damit das bei der Reaktion entstehende Kohlenoxyd entweichen kann.

Um das für die Reduktion geeignete Material zu gewinnen, glüht man zweifach weinsaures Kalium, den sog. Weinstein, in einem Tiegel, bis keine brennbaren Gase mehr entweichen. Der so erhaltene Rückstand besteht aus einem innigen Gemenge von Kaliumkarbonat und Kohlenstoff. Da der Gehalt an letzterem, welcher jedesmal durch eine Analyse bestimmt werden muss, zur vollständigen Umwandlung des Karbonats nicht genügt, weil ein Teil des Kohlenstoffs aus dem Weinstein anderweitig verändert wird, so fügt man noch so viel pulverisierte Holzkohle hinzu, dass jenes Verhältnis  $K_2CO_3 : 2C$  möglichst genau erreicht ist.

Die mit diesem Gemenge gefüllte und äusserlich mit einem Mantel von Thon umgebene Retorte *G* wird auf zwei feuerfeste Steine *St* gelegt, welche direkt auf dem Rost *R* aufgemauert sind. Nun wird die rings von Kohlen umgebene Retorte allmählich bis zur Weissglut erhitzt. Sobald bei dieser Temperatur vorn aus dem Verbindungsrohr *L* grüne Kaliumdämpfe, gemengt mit einem entzündlichen aus Kohlenoxyd bestehenden Gas, entweichen, verbindet man die Retorte *G* mit der von aussen gekühlten Vorlage *V* und setzt das Erhitzen 3–4 Stunden fort. Um eine Verstopfung des Verbindungsrohrs durch etwa kondensierten Kaliumdampf zu vermeiden, ist vermittle des Hohlbohrers *B*

Pottasche und Kohlenstoff bestehenden Rückstand, welcher beim Glühen gewisser organischer Kalisalze, z. B. des Weinsteins, erhalten wird:



Wird dieser mit Kohle bis zur Weissglut in besonders konstruierten Oefen erhitzt, so entweichen reichliche Mengen von Kalium in Dampfform, die in Vorlagen unter Steinöl kondensiert werden.

Figur 1.

S



während der ganzen Operation obiges Verbindungsrohr von Zeit zu Zeit zu säubern. Das überdestillierte Kalium sammelt sich in der Vorlage V unter dem Steinöl in Form von Klumpen oder Kugeln neben einer schwarzen aus Kohlenoxyd und Kalium bestehenden, Kohlenoxydkalium genannten Masse an, von welcher das Metall sofort befreit werden muss, da es andernfalls selbst unter Steinöl hart und explosiv wird. Zur Reinigung unterwirft man das rohe metallische Kalium einer zweiten Destillation aus Eisengefässen von ähnlicher Konstruktion wie oben, oder man füllt das Kalium in Leinenbeutel, welche unter Steinöl auf 60 bis 70° erwärmt werden. Presst man nun die Beutel ebenfalls unter Steinöl aus, so dringt das geschmolzene metallische Kalium durch die Leinwand hindurch, während in den Beuteln jene schwarze explosive Substanz zurückbleibt. Das so erhaltene Kalium ist kohlenstofffrei und entzündet sich nicht mehr freiwillig.

### 3). Ueber die Eigenschaften des Kaliums im allgemeinen.

**Frage 9.** Welche Eigenschaften besitzt das Kalium?

**Erkl. 24.** Während das metallische Kalium an ganz reiner, trockener Luft sich nicht verändert, verwandelt es sich an gewöhnlicher, feuchter, kohlensäurehaltiger Luft allmählich in Kalihydrat und Kaliumkarbonat. Um es möglichst vor Luftzutritt zu schützen, bewahrt man es unter trockenem Steinöl oder Petroleum auf, welches ohne jede Einwirkung darauf ist. — Beim Experimentieren mit trockenem Kalium verdrängt man am zweckmässigsten vorher aus den betreffenden Apparaten die atmosphärische Luft durch ein indifferentes Gas, z. B. Stickstoff.

**Erkl. 25.** Die überaus grosse Verwandtschaft des Kaliums zum Sauerstoff ergibt sich auch aus seiner Eigenschaft, die Oxyde des Stickstoffs, Kohlensäureanhydrid und selbst Kohlenoxyd zu reduzieren (siehe Bd. I Seite 348 u. 349, Experiment 166 u. 167).

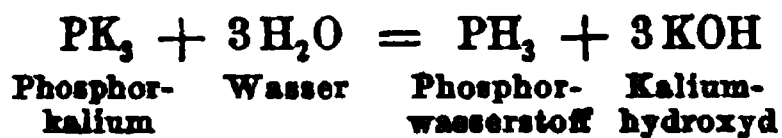
**Erkl. 26.** Um Kalium in kristallisierter Form zu erhalten, schmilzt man ein blankes Stückchen desselben in einer zugeschmolzenen und mit einem indifferenten Gase, z. B. Leuchtgas, gefüllten Röhre. Beim langsamen Erkalten erstarrt das geschmolzene Kalium zu einem Gemenge von quadratischen, bläulich schimmernden Oktaedern.

**Antwort.** Das Kalium ist (in frischem Zustande) ein stark glänzendes, silberweisses Metall mit einem Stich ins Bläuliche. Sein spezif. Gewicht beträgt 0,875. An der Luft<sup>1)</sup> verliert es sehr schnell seinen Glanz, indem es sich infolge von Sauerstoff- resp. Kohlensäureaufnahme mit einer Oxyd- bzw. Karbonatschicht überzieht. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es so weich, dass es sich wie Wachs kneten lässt; bei 0° wird es spröde, schmilzt bei 62,5° und siedet bei 720 bis 738°. Bei dieser Temperatur (Rotglühhitze) wird es dampfförmig und bildet alsdann ein grünlich gefärbtes Gas. Es ist härter als Natrium, das von ihm geritzt wird, aber weicher als Lithium, Calcium und Blei. Unter bestimmten Verhältnissen kann es kristallisiert erhalten werden<sup>2)</sup>. Am wichtigsten ist sein Verhalten gegen Wasser, welches von ihm so energisch zersetzt wird, dass der in Freiheit gesetzte Wasserstoff zur Entzündung gelangt. Mit den Halogenen, dem Schwefel und zahlreichen anderen Elementen verbindet es sich sehr heftig, meist unter Explosionserscheinungen. So

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 24 und 25.

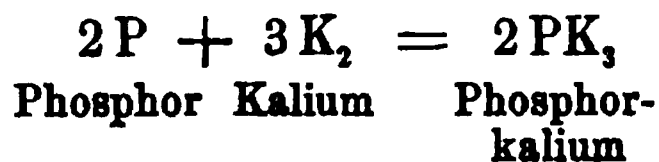
<sup>2)</sup> „ Erkl. 26.

**Erkl. 27.** Dass der beim Erhitzen von Phosphor und Kalium in einer Stickstoffatmosphäre entstehende Körper wirklich die Zusammensetzung  $PK_3$  besitzt, ergibt sich aus dem Verhalten desselben gegen Wasser, von welchem es in Phosphorwasserstoff und Kaliumhydroxyd gemäss der Gleichung:

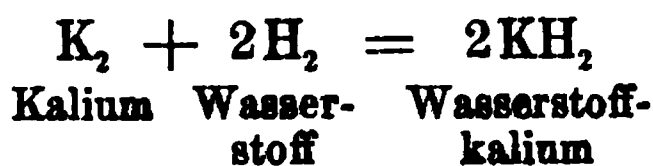


übergeführt wird.

vereinigt es sich beim Erhitzen mit Phosphor im Stickstoffstrom der Gleichung:



entsprechend zu Phosphorkalium<sup>1)</sup>. Wenn es im Wasserstoffstrom auf 300—400° erhitzt wird, geht es in Wasserstoffkalium ( $KH_2$ ) über:



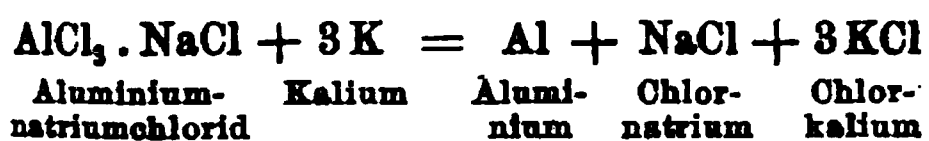
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 27.

#### 4). Ueber die Verwendung des Kaliums im allgemeinen.

**Frage 10.** Was ist von der Verwendung des metallischen Kaliums anzuführen?

**Erkl. 28.** In den meisten Fällen, wo es sich um Reduktion von Oxyden oder um Abscheidung der Metalle aus ihren Halogenverbindungen handelt, kann man an Stelle des Kaliums das weit billigere Natrium verwenden.

**Erkl. 29.** Die Abscheidung von metallischem Aluminium aus der Doppelverbindung von Aluminiumchlorid mit Chlornatrium entspricht der Gleichung:



**Erkl. 30.** Da das Quecksilber sich gegen die meisten Reagentien, z. B. Wasser, inaktiv verhält, in den Amalgamen also gewissermassen Kalium in verdünntem Zustande vorliegt, so werden darin auch die Eigenschaften des Kaliums bedeutend abgeschwächt. Auf Wasser wirkt daher das Kaliumamalgam viel gelinder, und, weil hierbei eine langsame regelmässige Wasserstoffentwicklung stattfindet, so gehören die Amalgame zu den namentlich bei organischen Verbindungen vielfach angewandten Reduktionsmitteln.

**Antwort.** Wegen seiner überaus grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff findet das Kalium in metallischem Zustande hauptsächlich als Reduktionsmittel<sup>1)</sup> Anwendung, z. B. zur Abscheidung des Bors aus Borsäureanhydrid, des Siliciums aus Siliciumdioxyd u. s. w. Seine starke Affinität zu den Halogenen befähigt es ferner zur Isolierung gewisser Elemente aus ihren Halogenverbindungen, unter anderem zur Abscheidung des Siliciums aus Chlorsilicium oder Kieselfluorkalium, des Aluminiums aus der Natriumaluminiumchlorid-Doppelverbindung<sup>2)</sup>.

Hervorzuheben ist ferner<sup>3)</sup> noch die vielfache Anwendung zu Reduktionen, welche das Kalium zusammen mit Quecksilber in Form von Amalgam findet.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 28.

<sup>2)</sup> „ „ 29.

<sup>3)</sup> „ „ 30.

#### 5). Ueber die Entdeckung des Kaliums im allgemeinen.

**Frage 11.** Was ist von der Entdeckung des Kaliums anzuführen?

**Antwort.** Bereits *Lavoisier* hatte die Vermutung ausgesprochen, dass die sog. Alkalien in gleicher Weise wie die Oxyde



**Erkl. 31.** In ähnlicher Weise wie das Kalium stellte *Davy* das Natrium dar. Wegen ihrer merkwürdigen Eigenschaften wurden diese neuen Metalle von vielen Chemikern anfänglich nicht für Elemente, sondern für Wasserstoffverbindungen derselben gehalten, umsomehr, da man um die gleiche Zeit erkannte, dass auch die Aetzalkalien, welche man selbst nach *Davys* Entdeckung der Alkalimetalle noch als Oxyde der letzteren betrachtete, Wasserstoff enthielten. Infolge eingehender Untersuchungen wurde aber bald ihre metallische Natur festgestellt.

der Schwermetalle Sauerstoffverbindungen seien. Diese Annahme bestätigte *H. Davy* im Jahre 1807, indem es ihm gelang, Kalihydrat durch einen kräftigen, galvanischen Strom zu zersetzen, wobei er am negativen Pol Kügelchen eines stark glänzenden Körpers erhielt, welchen er, als nicht weiter zerlegbar, als Element, als Grundbestandteil <sup>1)</sup> der Alkalien auffasste und „Potassium“ nannte, eine Bezeichnung, welche *Gilbert* durch „Kalium“ ins Deutsche übersetzte. An *Davys* epochemachende Entdeckung schlossen sich weitere zahlreiche Versuche der verschiedensten Chemiker behufs Darstellung von metallischem Kalium, welche schliesslich zu der *Brunnerschen* noch heute gebräuchlichen Darstellungsweise aus Pottasche und Kohle geführt haben.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 31.

## 1). Ueber die Verbindungen des Kaliums mit Wasserstoff.

**Frage 12.** Was ist über die Verbindbarkeit des Kaliums mit Wasserstoff zu bemerken?

**Erkl. 32.** Das Wasserstoffkalium ist von *Gay-Lussac* und *Thénard* entdeckt, von *Troost* und *Hautefeuille* eingehend untersucht worden.

**Antwort.** Unter bestimmten Verhältnissen vermag das metallische Kalium sich direkt mit Wasserstoff zu der Verbindung  $K_2H$  oder  $K_2H_2$ , dem Wasserstoffkalium <sup>1)</sup> oder Kaliumwasserstoff, zu vereinigen.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 32.

### Ueber das Wasserstoffkalium oder Kaliumhydrogenid im allgemeinen.

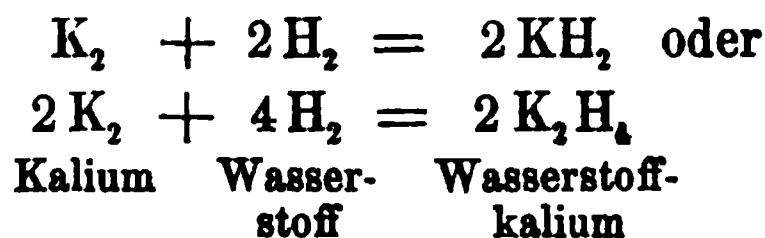
Formel =  $KH_2$  oder  $K_2H_4$ . Molekulargewicht = 41 oder 82.

**Frage 13.** Was ist von dem Kaliumwasserstoff erwähnenswert?

**Erkl. 33.** Die Zusammensetzung des Kaliumwasserstoffs ist auf folgende Weise ermittelt:

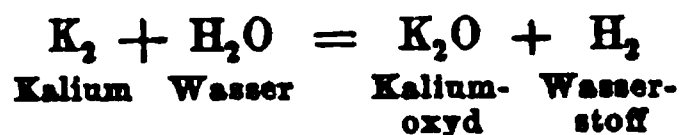
Ueber ein abgewogenes, aus 300—400°, also nicht bis zum Glühen erhitztes Stückchen Kalium, wurde Wasserstoff geleitet. Als man dann die Wasserstoffmenge bestimmte, welche von dem Kalium absorbiert worden war, so fand man, dass dieselbe die Hälfte von derjenigen Menge beträgt, welche bei der Berührung mit Wasser

**Antwort.** Kaliumwasserstoff <sup>1)</sup> oder Wasserstoffkalium ( $KH_2$  oder  $K_2H_4$ ) wird erhalten, wenn man trockenen Wasserstoff über auf 300—400° erhitztes Kalium leitet. Dabei findet Absorption statt entsprechend der Gleichung:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 33.

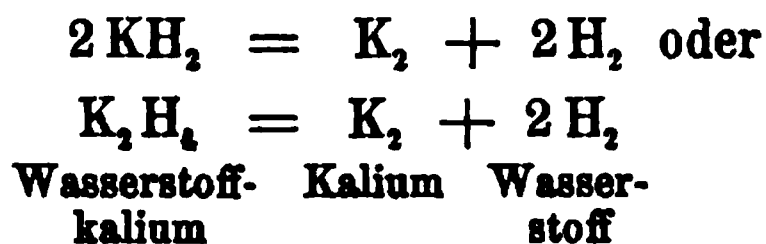
von dem gleichen Gewicht Kalium erzeugt wird.  
Da nach der Gleichung:



ein Molekul Kalium 1 Molekul Wasserstoff freimacht, so absorbiert ein Atom Kalium die 1 Molekul entsprechende Wasserstoffmenge.

**Erkl. 34.** Das Wasserstoffkalium führt auch noch den Namen „Kaliumhydrür“.

Das Wasserstoffkalium <sup>1)</sup> ist eine silberglänzende, spröde Verbindung, welche sich im Gegensatz zu dem sonst ganz ähnlichen Natriumwasserstoff an der Luft von selbst entzündet. Beim Erhitzen (über 400 °), sowie im luftverdünnten Raume, zerfällt es leicht in seine Bestandteile Kalium und Wasserstoff gemäss der Gleichung:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 34.

## 2). Ueber die Verbindungen des Kaliums mit Sauerstoff.

**Frage 14.** Welche Verbindungen vermag das Kalium mit Sauerstoff zu bilden?

**Antwort.** Das Kalium vermag mit Sauerstoff sich zu drei <sup>1)</sup> verschiedenen Verbindungen zu vereinigen, nämlich zu:

**Erkl. 35.** Ausser dem Kaliumsuboxyd, dem Kaliumoxyd und dem Kaliumhyperoxyd soll noch ein Kaliumdi- und Kaliumtrioxyd existieren. Dieselben sind aber nicht genauer untersucht und besitzen nur theoretisches Interesse.

- 1). Kaliumsuboxyd =  $\text{K}_4\text{O}$ ,
- 2). Kaliumoxyd =  $\text{K}_2\text{O}$ ,
- 3). Kaliumhyperoxyd =  $\text{KO}_2$  oder  $\text{K}_2\text{O}_4$ .

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 35.

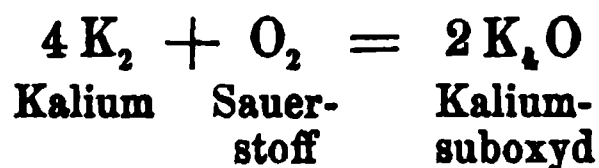
### a). Ueber das Kaliumsuboxyd im allgemeinen.

Formel =  $\text{K}_4\text{O}$ . Molekulargewicht = 172?

**Frage 15.** Was ist von dem Kaliumsuboxyd anzuführen?

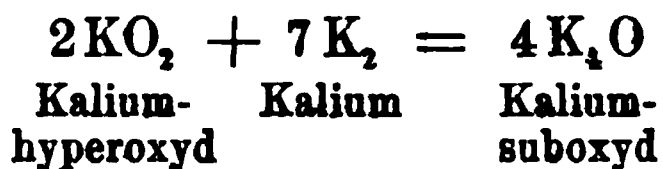
**Antwort.** Das Kaliumsuboxyd oder Kaliumquadrantoxyd ( $\text{K}_4\text{O}$ ) wird erhalten:

a). wenn zu dünnen Scheiben zerschnittenes Kalium mit einem Volumen Luft erhitzt wird, deren Sauerstoffmenge zur Bildung von Kaliumoxyd nicht genügt:



b). beim Erhitzen eines Gemisches von Kaliumoxyd oder Kaliumhyperoxyd mit metallischem Kalium entsprechend den Gleichungen:

**Erkl. 36.** Nach Ansicht einiger Chemiker soll das Kaliumsuboxyd nichts weiter als ein Gemenge von Kaliumoxyd und Kalium sein, also einem Gemisch von der Zusammensetzung  $K_2 + K_2O$  entsprechen.



Das so erhaltene Kaliumsub-<sup>1)</sup> oder quadrantoxyd stellt eine grau-violette Masse dar, welche aber wenig untersucht ist.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 36.

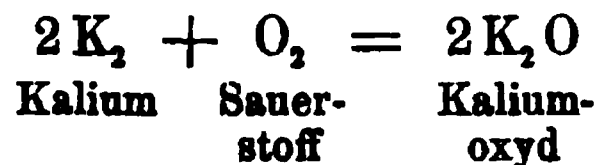
### b). Ueber das Kaliumoxyd im allgemeinen.

Formel =  $K_2O$ . Molekulargewicht = 94.

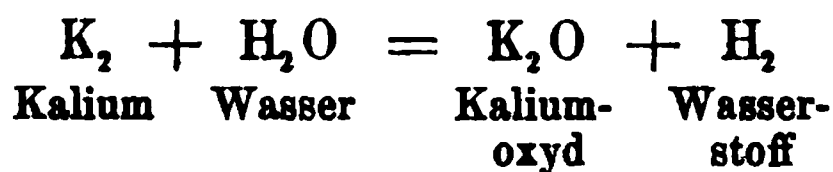
**Frage 16.** Wie kann das Kaliumoxyd erhalten werden?

**Antwort.** Das Kaliumoxyd <sup>1)</sup>, oder Kaliummonoxyd ( $K_2O$ ) entsteht:

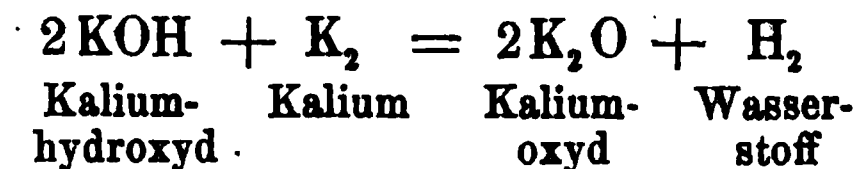
a). beim vorsichtigen Erwärmen dünner Kaliumscheiben an trockener Luft:



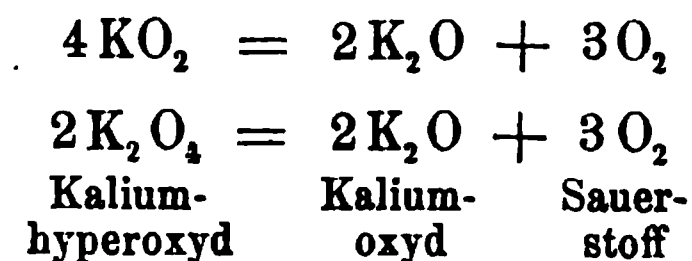
b). bei der Einwirkung von genau 1 Molekul Wasser auf 2 Atome Kalium:



c). wenn 2 Molekule Kaliumhydroxyd mit 1 Molekul Kalium erhitzt werden:



d). aus Kaliumhyperoxyd durch anhaltendes Erhitzen desselben:

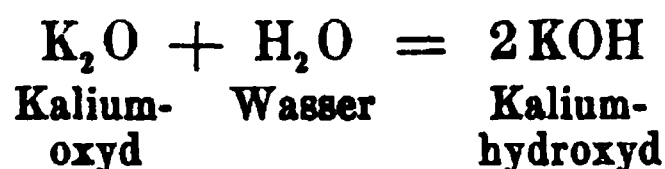


<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 37.

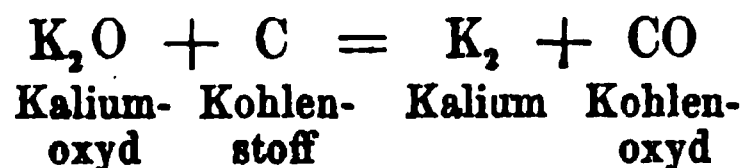
**Erkl. 37.** Für „Kaliumoxyd“ findet man noch sehr häufig als Synonym irrtümlich die Namen: Kali, Pflanzenalkali, vegetabilisches Laugensalz etc. aufgeführt. Mit „Kali“ etc. bezeichnete man aber schon zu einer Zeit, wo weder das Element Kalium noch das Oxyd desselben bekannt war, das kohlensaure Kalium, die sog. Pottasche, und mit „wasserfreiem Kali“ oder „Kali“ das trockene Kaliumhydroxyd. Ausserdem spricht auch dafür, dass die Namen „Kali“ u. s. w. ursprünglich auch niemals als Synonym für Kaliumoxyd gebräuchlich gewesen sein können, indem das letztere weder früher noch später als solches irgendwelche Nutzanwendung gefunden hat oder in den Handel gekommen ist (siehe auch die Erkl. 18).

**Frage 17.** Welches sind die wesentlichsten Eigenschaften des Kaliumoxyds?

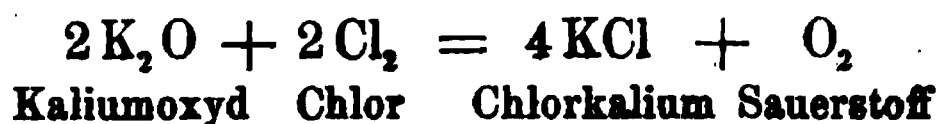
**Antwort.** Das nach obigen Methoden<sup>1)</sup> dargestellte Kaliummonoxyd ist grauweiss, schmilzt beim Erhitzen bis zur Rotglut und verdampft bei noch höherer Temperatur. In Berührung mit Wasser geht es unter starker Wärmeentwicklung in Kaliumhydroxyd über, indem es gemäss der Gleichung:



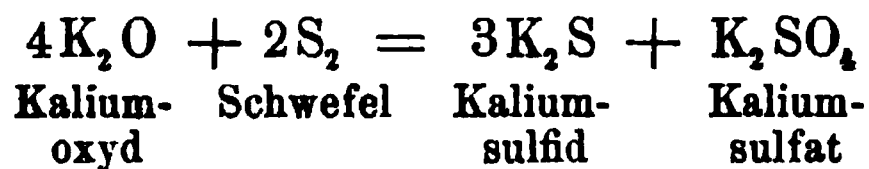
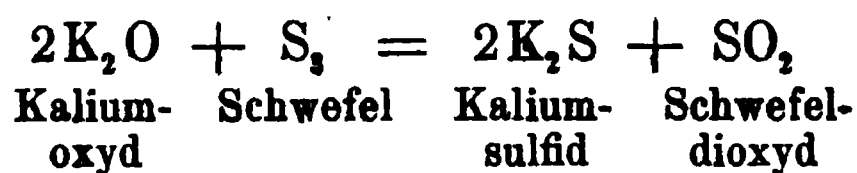
die Bestandteile des Wassers absorbiert. Durch Elektrolyse wird das Kaliumoxyd in Sauerstoff und Kalium zersetzt. Beim Erhitzen mit Kohle bis zur Weissglut wird es unter Kohlenoxydbildung zu metallischem Kalium reduziert<sup>2)</sup>:



Im Chlorstrom auf Rotglut erhitzt wird es in Chlorkalium übergeführt, indem nach der Gleichung:



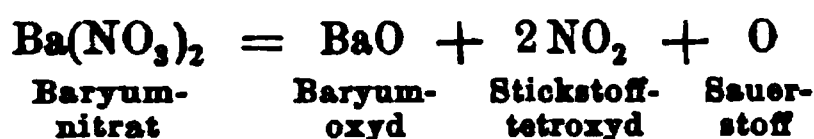
das Chlor den Sauerstoff verdrängt und in Freiheit setzt. Wird Kaliumoxyd im Schwefeldampf erhitzt, so geht es entweder in Kaliumsulfid oder gleichzeitig in Kaliumsulfid und Kaliumsulfat über:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 38.

<sup>2)</sup> „ „ 39.

**Erkl. 38.** Um Kaliumoxyd darzustellen, kann man nicht die Methode befolgen, welche sonst bei der Darstellung der Metalloxyde gebräuchlich ist, nämlich die Zersetzung von salpetersauren Salzen bei hoher Temperatur. So zerfällt z. B. Baryumnitrat im Sinne der Gleichung:



und Natriumnitrat scheint sich genau so zu verhalten; doch genügen die uns bis jetzt zu Gebote stehenden Gefässe nicht, weil sie die hohe für diese Zersetzung erforderliche Temperatur nicht auszuhalten vermögen und von dem schmelzenden Alkali stark angegriffen werden.

**Erkl. 39.** Während Kaliumoxyd von Kohle bei Weissglut zu Kaliummetall unter Bildung von Kohlenoxydgas reduziert wird, vermag umgekehrt das metallische Kalium bei Rotglut das Kohlenoxyd ebenso wie das Kohlensäureanhydrid zu reduzieren.

### c). Ueber das Kaliumhyperoxyd im allgemeinen.

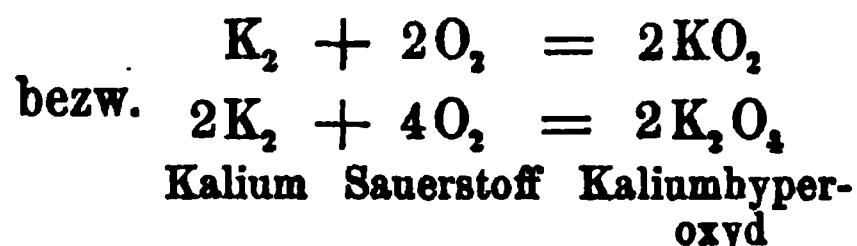
Formel =  $\text{KO}_2$  oder  $\text{K}_2\text{O}_4$ . Molekulargewicht = 71 oder 142.

**Frage 18.** Was ist von dem Kaliumhyperoxyd bemerkenswert?

**Antwort.** Das Kaliumhyperoxyd oder Kaliumtetroxyd ( $\text{KO}_2$  oder  $\text{K}_2\text{O}_4$ ) entsteht

**Erkl. 40.** Das Kaliumhyperoxyd wird auch noch „Kaliumperoxyd“ und „Kaliumsuperoxyd“ genannt.

neben Kaliumoxyd beim Verbrennen von Kalium an trockner Luft nach den Gleichungen:



Das Kaliumhyperoxyd <sup>1)</sup> bildet ein gelbes Pulver, welches nur schwer (zu einer braunschwarzen Flüssigkeit) schmilzt, im übrigen nur theoretisches Interesse besitzt.

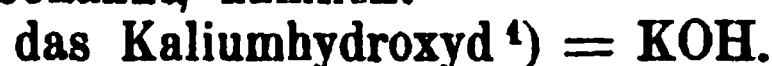
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 40.

### 3). Ueber die Verbindungen des Kaliums mit Sauerstoff und Wasserstoff.

**Frage 19.** Was ist über die Verbindbarkeit des Kaliums mit Sauerstoff und Wasserstoff anzuführen?

**Erkl. 41.** Das Kaliumhydroxyd (KOH) führt unter anderen noch folgende Namen: Aetzstein, Aetzkali, Aetzkalkium, ätzendes Pflanzenlaugensalz, Kali, Kalihydrat, Kaliumoxydhydrat, Kaliumhydriumoxyd. — In fremden Sprachen wird es bezeichnet: lateinisch = Alkali vegetabile, Hydras oxydi calii, Hydras calicus, Hydras Potassae, Kali causticum = brennendes oder ätzendes Kali (vom griechischen καυσίς [kausis] d. h. Brennen), Kali hydricum, Lapis causticus chirurgorum; englisch = Caustic potash, Caustic Kali; französisch = Potasse caustique à la chaux, Hydrate de Potasse, Pierre à cautère; arabisch = Botassa; spanisch = Potasa; italienisch = Potossa; russisch = Litoe vodnoe kali.

**Antwort.** Nur eine Verbindung des Kaliums mit Sauerstoff und Wasserstoff ist bekannt, nämlich:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 41.

#### Ueber das Kaliumhydroxyd im allgemeinen.

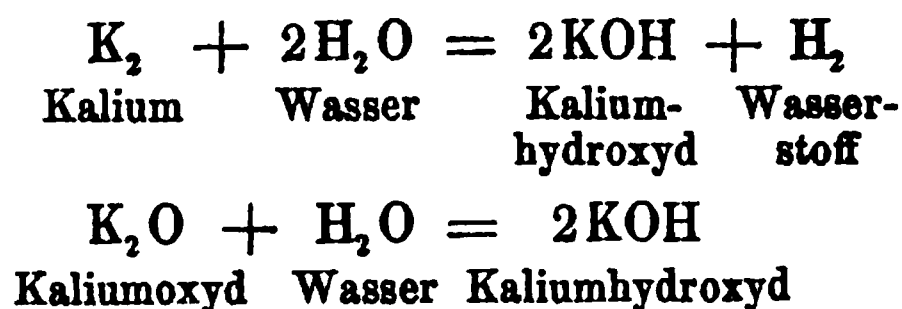
Formel = KOH. Molekulargewicht = 56.

**Frage 20.** Auf welche Weise gewinnt man Kaliumhydroxyd?

**Erkl. 42.** Zur Darstellung des Kaliumhydroxyds aus kohlensaurem Kalium mittels Kalkhydrats kocht man die Lösung von 1 Teil Kaliumkarbonat in ungefähr 12 Teilen Wasser mit 1 Teil Calciumhydroxyd oder sogen. gelöschtem Kalk in einem bedeckten, eisernen Topfe, bis eine abfiltrierte, klare Probe der Flüssigkeit bei der Behandlung mit verdünnten Säuren nicht mehr aufbraust, bis also alles kohlen saure Kalium

**Antwort.** Das Kaliumhydroxyd (KOH) entsteht:

1). bei der Einwirkung von Kalium oder Kaliumoxyd auf Wasser:



**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

**Bemerkt sei hier nur:**

- 1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.**
- 2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.**
- 3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.**
- 4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem Abonnementspreise von 25 Pfg. pro Heft**
- 5). Die Reihenfolge der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.**
- 6). Das Werk enthält Alles, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.**
- 7). Das Werk ist ein praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch für Lehrer und Examinatoren, das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch für Fachleute und Techniker jeder Art.**
- 8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.**

---

**Das vollständige**

## **Inhaltsverzeichnis**

**der bis jetzt erschienenen Hefte**

**kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.**

---

**Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.**



694. Heft.

Preis  
des Heftes  
**85 Pf.**

**Chemie**  
und chemische Technologie.  
Forts. v. Heft 685. — Seite 17—32.  
Mit 1 Figur.



# Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —  
mit  
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten  
erläutert durch  
**viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,**

aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Straßsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.  
zum einzig richtigen und erfolgreichen  
Studium, zur Forthilfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung  
der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse  
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

## Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 685. — Seite 17—32. Mit 1 Figur.

### Inhalt:

Ueber die chem. Verbindungen des Kaliums mit Sauerstoff und Wasserstoff. — Tabelle über den Gehalt der wässerigen Kaliumhydroxydlösung (Kaliumlauge) an Kaliumhydroxyd (KOH) bei verschiedenem spezifischem Gewicht und einer Temperatur von + 15° C., von Gerlach. — Ueber die Verbindungen des Kaliums mit Stickstoff. — Ueber die Verbindungen des Kaliums mit Stickstoff und Sauerstoff, die Kaliumsalze der Stickstoffsäuren. — Ueber das salpetrigsaure Kalium oder Kaliumnitrit im allgemeinen. — Ueber das salpetersaure Kalium im allgemeinen. — Ueber das Schiesspulver.

Stuttgart 1890.

Verlag von Julius Maier.



**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

# PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein Ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Hefen zu dem billigen Preise von 25  $\mathfrak{M}$  pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Hefen für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen, etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkheit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teiles der mathematischen Disziplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehalten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schul-Unterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

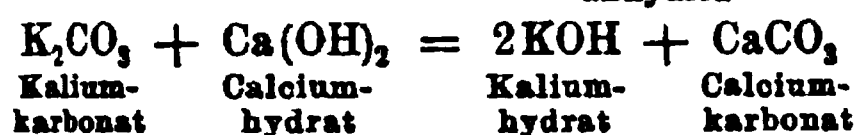
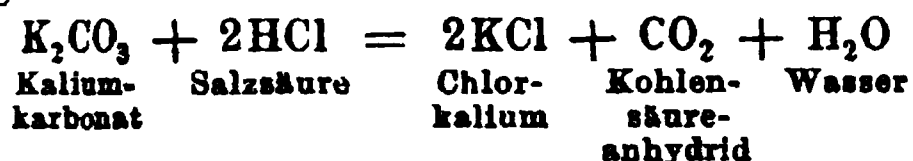
Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapitale lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

**Stuttgart.**

**Die Verlagshandlung.**

durch das Kalkhydrat in Kaliumhydroxyd übergeführt ist:



Nach beendeter Umsetzung lässt man die trübe Flüssigkeit einige Zeit sich absetzen, giesst dann die überstehende Kaliumhydratlösung vom Bodensatz vorsichtig ab, dampft dieselbe zunächst in Eisenschalen bis zum spezifischen Gewicht 1,16, zuletzt in Silberschalen soweit ein, bis der Rückstand schmilzt bzw. zu verdampfen beginnt. Dem so erhaltenen Produkte sind ausser Calciumhydroxyd, welches in Kaliumhydroxyd etwas löslich ist, auch noch geringe Mengen von Chlorkalium, Kaliumsulfat, Kaliumsilikat und Thonerde beigemischt, deren Gegenwart auf Verunreinigungen der technischen Pottasche zurückzuführen ist.

Auf dem gleichen Prinzip beruht auch die Darstellung der Kalilauge aus Holzasche, besonders Buchenholz asche, und Kalkhydrat in den sog. Aeschern. Die meist 12 % Kaliumkarbonat enthaltende Holz asche wird auf Steinplatten angefeuchtet und zu einem Haufen aufgeworfen. Zu diesem fügt man staubförmigen, gelöschten Kalk (10 % vom Gewicht der angewandten Asche), mengt beide Bestandteile durch Umschaukeln gehörig durcheinander und bringt das so erhaltene Gemisch in stehende, weite Fässer, sogen. Aescher, über deren Boden einige Zoll hoch ein zweiter durchlöcherter und mit Stroh bedeckter sog. Siebboden sich befindet. Man fügt dem Gemisch soviel Wasser hinzu, dass der Inhalt völlig davon bedeckt ist, und zieht nach 24 Stunden, in welcher Zeit die Ueberführung des Kaliumkarbonats in Kaliumhydrat beendet ist, vermittels eines im unteren Boden angebrachten Abflusshahns die gebildete Lauge ab, welche in der obigen Weise weiter verarbeitet wird. Meist wird noch ein zweites Mal ausgelaugt; die hierbei gewonnene verdünnte Lauge dient alsdann zum Auslaugen neu gefüllter Aescher, und der in den Aeschern hinterbleibende Rückstand wird wegen seines Gehaltes an Nitraten und Phosphaten als Düngemittel benutzt. Die nach dieser Methodedargestellte Kaliumhydratlösung (Lauge) führt die Bezeichnung „Aescher- oder Seifensiederlauge“.

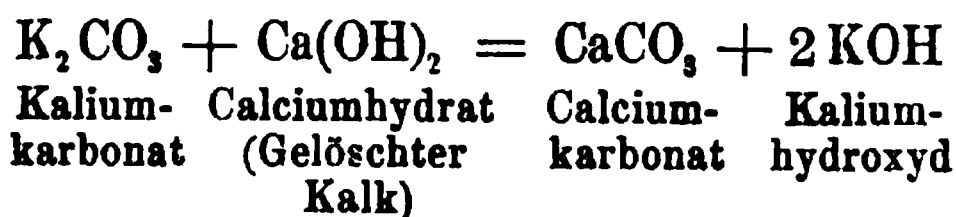
Doch ist diese Gewinnungsmethode der Kalilauge seit der hohen Entwicklung des *Leblanc*schen Sodaprozesses und infolge des dadurch bedingten niedrigen Preises der die Kalilauge in den meisten Fällen ersetzenden Natronlauge wenig mehr und nur in holzreichen Gegenden im Gebrauch.

Erkl. 43. Bei der Darstellung des Kaliumhydroxyds durch Zersetzung von kohlensaurem Kalium mittels Kalkhydrat darf die Pottaschelösung nicht zu konzentriert angewandt werden, indem sonst das entstehende Kaliumhydroxyd zersetzend auf das kohlensaure Calcium wirkt,

Steffen, Chemie. II.

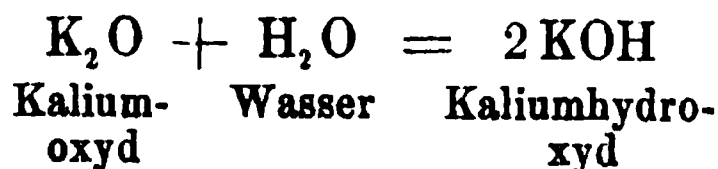
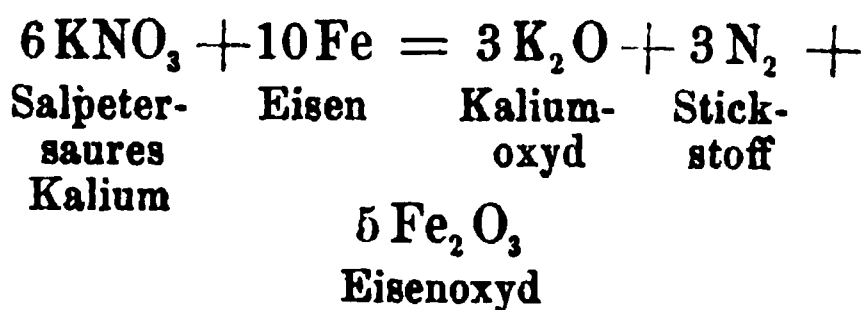
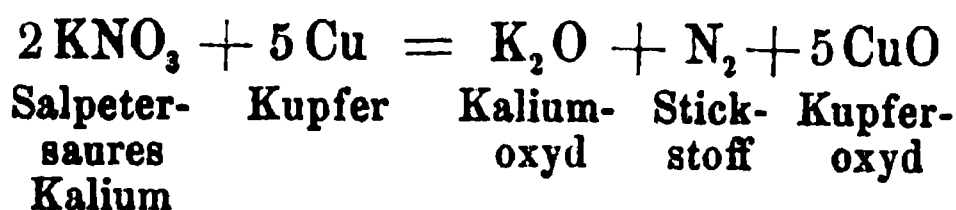
In der Technik gewinnt man es:

2). durch Zersetzung des kohlensauren Kaliums, der Pottasche, mittels Calciumhydroxyd, wobei sich kohlensaures Calcium und Kaliumhydroxyd bilden <sup>1)</sup>:



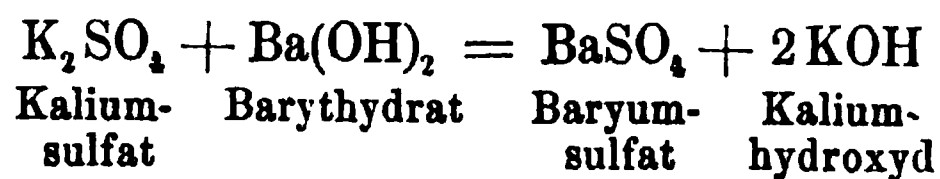
Ausserdem wird Kaliumhydroxyd erhalten:

3). wenn 1 Teil Kaliumsalpeter mit 2—3 Teilen Kupfer- oder Eisenfeile oder -drehspänen in kupfernen oder eisernen Tiegeln ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde bei schwacher Rotglut erhitzt <sup>2)</sup> und hierauf die erhaltene Schmelze mit Wasser ausgelaugt wird:



und

4). durch Eintragen von Kaliumsulfat in eine konzentrierte, heisse Lösung von Barythydrat, sog. Barytwasser. Hierbei wird nach der Gleichung:



das Baryumhydroxyd in unlösliches Baryumsulfat verwandelt, während Kaliumhydroxyd in der überstehenden Flüssigkeit gelöst bleibt.

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 42 und 43.

<sup>2)</sup> „ Experiment 69 Seite 174 Bd. I.

so dass wiederum die ursprünglichen Produkte, kohlensaures Kalium und Kalkhydrat, resultieren:



**Frage 21.** Welche Eigenschaften besitzt das Kaliumhydroxyd?

**Erkl. 44.** Wird behufs Gewinnung des festen Aetzkalis die erhaltene Lauge soweit eingedampft, bis ein Tropfen, auf ein kaltes Metallblech gebracht, vollkommen erhärtet, so erhält man das trockene Aetzkali oder Kali causticum siccum (vom latein. siccus = trocken), welches eine wechselnde Menge Wasser enthält. Wenn jedoch der Schaleninhalt weiter erhitzt wird, bis er bei einer der Glühhitze nahen Temperatur zu einem ruhig fliessenden Oel geschmolzen ist, so lässt sich durch Giessen der Schmelze auf eine Metallplatte das ebenfalls schnell erhärtende sogen. geschmolzene Aetzkali oder Kali causticum fusum (vom latein. fundo = giesse, fusum = geschmolzen) von der Zusammensetzung KOH gewinnen, welches beim weiteren Glühen kein Wasser verliert, vielmehr langsam in Dampf- form entweicht.

**Erkl. 45.** Ausser dem Kali causticum fusum und siccum ist noch das mit 2 Molekulan Wasser kristallisierende Aetzkali von der Formel  $\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O}$  zu erwähnen. Letzteres scheidet sich beim Erkalten sehr konzentrierter, wässriger, heisser Lösungen in rhombischen Oktaedern oder hexagonalen Rhomboedern aus; dieselben verlieren bei längerem Aufbewahren im Vakuum über Schwefelsäure 1 Molekul Wasser und gehen in das Monohydrat  $\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$  über.

**Erkl. 46.** Die Lösung von Aetzkali in Alkohol ist officinell und führt den Namen „Tinctura kalina“ (tinctura, vom latein. tingere = eintauchen, bedeutet Lösung oder Auszug). Auf der Leichtlöslichkeit des Kalihydrats in Alkohol beruht auch die Gewinnung von absolut reinem Kalihydrat bzw. die Ueberführung des durch verschiedene von der angewandten Pottasche herrührende Salze verunreinigten Aetzkalis in chemisch reines. Zu diesem Zweck übergiesst man in einem Kolben das technische Aetzkali mit absolutem Alkohol und schüttelt von Zeit zu Zeit um. Die beigemengten Salze bleiben ungelöst, während in der alkoholischen Lösung das Kali allein gelöst ist. Durch Abgiessen der

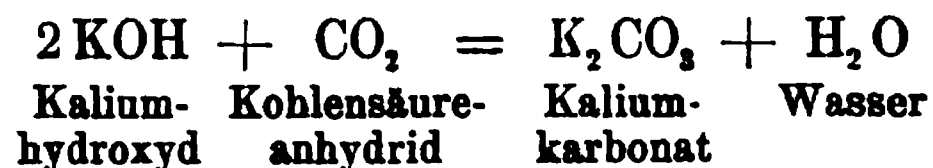
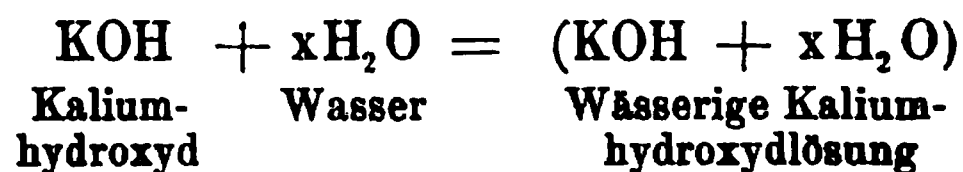
**Antwort.** Das Kaliumhydroxyd (KOH) bildet eine weisse, spröde, äusserst stark ätzende Masse mit kristallinischem oder strahligem Gefüge und wechselndem Wassergehalt.

Es schmilzt in der Rotglut zu einem hellen Oel, verliert dann alles Wasser, verdampft bei weiterem Erhitzen unzer- setzt und zerfällt bei Weissglut in seine Bestandteile.

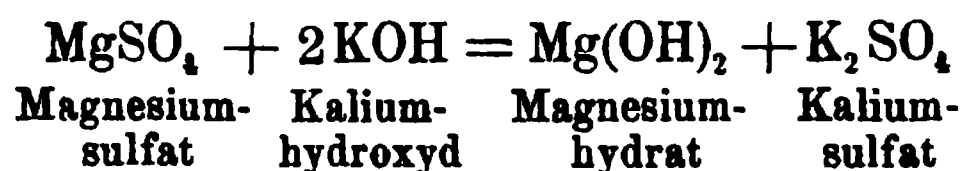
Man unterscheidet daher zwei Formen des festen Kaliumhydroxyds, nämlich: gewöhnliches, festes, wasserhaltiges und geschmolzenes wasserfreies Kaliumhydroxyd von 2,044 spezif. Gewicht <sup>1)</sup>.

Das Kaliumhydroxyd löst sich unter lebhafter Wärmeentwicklung sehr leicht in Alkohol <sup>2)</sup> und in der Hälfte seines Gewichtes Wasser.

Es ist äusserst hygroskopisch, zerfliesst daher an der Luft sehr schnell, indem es aus derselben Wasser und Kohlen- dioxyd begierig absorbiert <sup>3)</sup>:



Das Kaliumhydroxyd ist eine starke Base, fällt aus den Lösungen der Metall- salze die Metalle als Oxyde oder Hydro- xyde, von welch letzteren aber einige, wie das Aluminium-, Chrom-, Bleihydroxyd etc., sich im Ueberschuss von Kalium- hydroxyd wieder zu salzartigen Verbin- dungen auflösen:

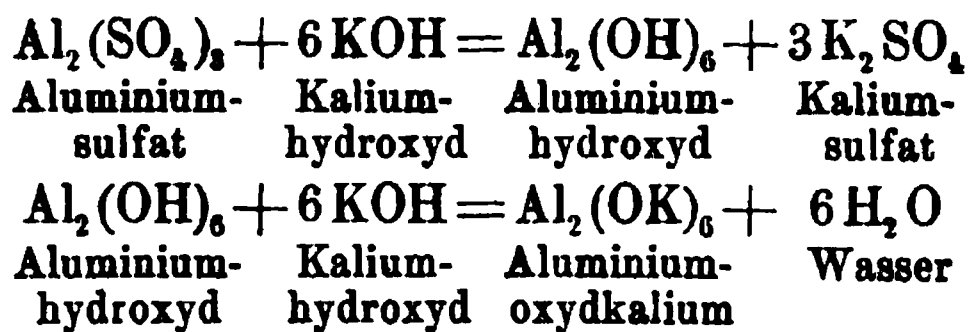


<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 44 und 45.

<sup>2)</sup> „ Erkl. 46.

<sup>3)</sup> „ „ 47.

letzteren, Eindampfen u. s. w. gewinnt man das reine Kalihydrat, welches die Bezeichnung „Kalium hydricum alcohole depuratum“, d. h. durch Alkohol gereinigtes Aetzkali führt (depuratus, von dem latein. depurare = reinigen, bedeutet gereinigt).



Seine wässrige Lösung, die sog. Kalilauge (Liquor Kali caustici), welche in verschiedener Konzentration erhalten oder durch Auflösen von festem Kaliumhydroxyd in Wasser dargestellt wird, reagiert stark alkalisch, bläut rotes Lackmuspapier, rötet Fernambukextrakt, färbt Veilchen- und Blaukohlaufguss rot und Curcumatinktur braunrot.

Die wässrige Kaliumhydroxydlösung oder Kalilauge schmeckt sehr ätzend, fühlt sich zwischen den Fingern schlüpfrig an und zerstört die meisten organischen Stoffe, besonders die tierischen, wie Wolle und Seide, sehr leicht, in weit schwächerem Masse dagegen Pflanzenstoffe.

Wie das feste Aetzkali, so absorbieren auch seine wässrigen Lösungen energisch an der Luft Kohlendioxyd.

Der Kaliumhydroxydgehalt der sog. Kalilauge, welche in wechselnder Stärke gewonnen und benutzt wird, lässt sich, wie nachstehende Tabelle zeigt, an ihrem spezifischen Gewichte erkennen:

Tabelle über den Gehalt der wässrigen Kaliumhydroxydlösung (Kalilauge) an Kaliumhydroxyd (KOH) bei verschiedenem spezifischem Gewicht und einer Temperatur von + 15° C., von Gerlach.

Spezifisches Gewicht:	Kaliumhydroxyd-prozente:	Spezifisches Gewicht:	Kaliumhydroxyd-prozente:	Spezifisches Gewicht:	Kaliumhydroxyd-prozente:	Spezifisches Gewicht:	Kaliumhydroxyd-prozente:
1,667	60	1,472	45	1,288	30	1,128	15
1,665	59	1,462	44	1,278	29	1,119	14
1,641	58	1,450	43	1,264	28	1,111	13
1,630	57	1,438	42	1,252	27	1,110	12
1,618	56	1,425	41	1,241	26	1,092	11
1,604	55	1,411	40	1,230	25	1,083	10
1,590	54	1,400	39	1,220	24	1,074	9
1,578	53	1,387	38	1,209	23	1,065	8
1,565	52	1,374	37	1,198	22	1,058	7
1,552	51	1,361	36	1,188	21	1,049	6
1,539	50	1,349	35	1,177	20	1,041	5
1,527	49	1,336	34	1,166	19	1,033	4
1,511	48	1,324	33	1,155	18	1,025	3
1,499	47	1,311	32	1,146	17	1,017	2
1,488	46	1,309	31	1,137	16	1,009	1

**Frage 22.** Was ist über die Verwendung des Kaliumhydroxyds anzuführen?

**Erkl. 48.** Die Fette sind Verbindungen des Glycerins mit den sog. organischen Fettsäuren und werden durch Behandlung mit Alkalien bei höherer Temperatur in Glycerin und die Kaliumsalze der betreffenden Säuren, welche auch Kaliseifen genannt werden, zerlegt. Ausführliches hierüber findet man in *Kleyers Encyclopädie im Lehrb. der „organischen Chemie“*.

Figur 2.

**Antwort.** Das Kaliumhydroxyd (KOH) findet eine äusserst vielseitige Anwendung, so dass es wohl mit zu den in der Chemie am meisten gebrauchten Substanzen gerechnet werden darf. Wegen seiner überaus grossen Verwandtschaft zu den Säuren bildet es das Ausgangsmaterial bei der Darstellung vieler Kaliumsalze. Ausser im Laboratorium wird es hauptsächlich in der Seifensiederei zur Verseifung der Fette und Gewinnung der sog. Kaliseifen verwandt<sup>1)</sup>; in Form federkielicker Stäbchen („Stangenkali“) dient es in der Gasanalyse zur Absorption und Bestimmung des Kohlensäureanhydrids sowie in der Medizin zum Aetzen<sup>2)</sup>.

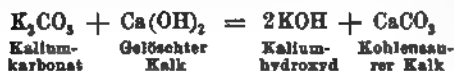
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 48.

<sup>2)</sup> „ „ 49.

**Erkl. 49.** Um das sog. Stangenkali (Kali causticum fusum, Lapis chirurgorum, Cauterium potentiale oder Kali hydricum fusum in bacillos [von fundo = giesse und bacillus = Stab], d. h. in Stab- oder Stangenform gegossenes Kali) zu gewinnen, wird Kaliumhydroxyd in einer silbernen Schale geschmolzen und dann in eine aus zwei fest zusammengeschraubten Teilen bestehende, auf 30–40° erwärmte Metallform gegossen (siehe Fig. 2), deren inneren Kanäle poliert sind.

**Frage 23.** Was ist in geschichtlicher Hinsicht von dem Kaliumhydroxyd bemerkenswert?

**Erkl. 50.** Die richtige Erklärung für die beim Behandeln mit gebranntem Kalk stattfindende Umwandlung der milden in ätzende Alkalien wurde 1756 von *Black* gegeben. Diese Umsetzung verläuft nach der Gleichung:



**Antwort.** Die älteren Chemiker erkannten bereits frühe, dass die von ihnen mit dem gemeinschaftlichen Namen „Alkali“ belegten kohlensauren Salze: kohlensaures Ammon, kohlensaures Kalium und kohlensaures Natrium nach heutiger Bezeichnung, durch Behandlung mit gebranntem Kalk stärker ätzende Eigenschaften annehmen, und nannten die auf diese Weise entstehenden Alkalien „ätzende“ im Gegensatz zu den „milden“ kohlensauren<sup>1)</sup>. Als man die ätzenden Alkalien näher untersuchte, wurde das Ammoniak als „flüchtiges“ Alkali im Gegensatz zu den beiden anderen, den „fixen“, bezeichnet. Zu letzteren zählten die ursprünglich aus der Asche von Strandpflanzen (kohlensaurem Natrium) und der der Land-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 50.



**Erkl. 51.** Die Bezeichnung des Mineralalkalis als „Natron“ ist auf das Wort *νίτρον* = nitron (siehe Erkl. 504 Seite 144 Bd. I) zurückzuführen, worunter die Griechen das einerseits in Aegypten in den Natronseen natürlich vorkommende, andererseits das von den dortigen Einwohnern aus der Asche der Seepflanzen gewonnene kohlen saure Natrium verstanden.

**Erkl. 52.** *Darcet* gründete seine Auffassung des Kalihydrats als Oxyd des Kaliums in Verbindung mit Wasser unter anderem auf die Beobachtung, dass diejenige Menge von Alkali, welche in einer bestimmten Quantität kohlen sauren Alkalis enthalten sei, mehr Säure sättigen könne, als eine gleiche Gewichtsmenge geschmolzenen Aetzkalis. Als bald darauf *Berthollet* fand, dass selbst bei Glühhitze geschmolzenes Kali das Wasser (bezw. Wasserstoff) zurückhalte, betrachtete man die Alkalien als Verbindungen von Oxyd mit Wasser und schrieb das Kali nach der älteren Schreibweise =  $KO, HO$  (Kaliumoxyd + Wasser). Erst viel später, namentlich nach der genaueren Erforschung der zwischen Basen und Säuren stattfindenden Umsetzungen („Salzbildungen“) wurde die wahre Zusammensetzung der Alkalien erwiesen.

pflanzen (kohlen saurem Kalium) gewonnenen Alkalien, deren Verschiedenheit ebenfalls allmählich sicher erkannt und in der Weise zum Ausdruck gebracht wurde, dass man letzteres, den Hauptbestandteil aller Pflanzenaschen, als „Pflanzenalkali“, ersteres wegen seiner gleichfalls aufgefundenen Beziehung zu dem in grossen Mengen natürlich vorkommenden Steinsalz „Mineralalkali“ nannte. Durch *Klaproths* Nachweis, dass in sehr vielen gesteinsbildenden Mineralien (z. B. Leucit, Feldspat) ebenfalls Kali vorkomme, musste diese Bezeichnung aufgegeben werden; an Stelle des „Pflanzenalkalis“ wurde der abgekürzte Name „Kali“ eingeführt, während das bis dahin „Mineralalkali“ genannte Alkali die Bezeichnung „Natron“<sup>1)</sup> erhielt.

Nach der Entdeckung des Kaliums wurde das Kali ebenso wie das Natron als Sauerstoffverbindung der betreffenden Metalle aufgefasst, bis im Jahre 1808 *Darcet d. J.* darauf hinwies, dass in den geglühten Aetzkalkalien ausser Kalium und Sauerstoff noch ein dritter Bestandteil und zwar Wasserstoff enthalten sein müsste<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 51.

<sup>2)</sup> „ „ 52.

#### 4). Ueber die Verbindungen des Kaliums mit Stickstoff.

**Frage 24.** Was ist über die Verbindbarkeit des Kaliums mit Stickstoff anzuführen?

**Antwort.** Bis jetzt ist nur eine Verbindung von Kalium mit dem Element Stickstoff<sup>1)</sup> bekannt, nämlich:

das Stickstoffkalium =  $NK_3$ ;

diesem ähnlich ist eine Verbindung, welche aber ausser den beiden obigen Elementen noch Wasserstoff enthält:

das Kaliumamid =  $NH_2K$ .

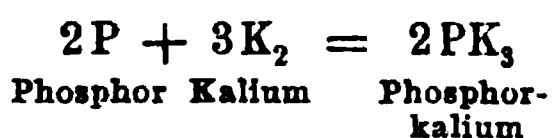
1). Das Stickstoffkalium, Kaliumnitrid oder Trikaliumamid ( $NK_3$ ) entsteht beim Erhitzen des Kaliumamids.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 53.

**Erkl. 53.** Analoge Verbindungen, wie mit Stickstoff, vermag das Kalium auch mit den Elementen Phosphor, Arsen und Antimon einzugehen.

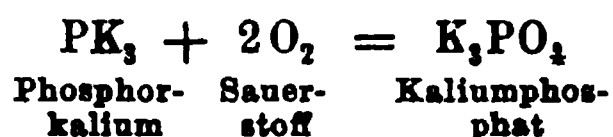
a). Das dem Stickstoffkalium entsprechende Phosphorkalium ( $PK_3$ ) entsteht:

1). beim Zusammenschmelzen von 1 Teil Phosphor mit 4 Teilen metallischem Kalium nach der Gleichung:

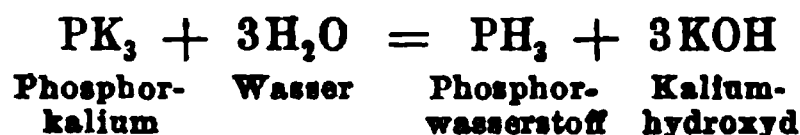


2). beim vorsichtigen Verreiben von Kalium mit unter Petroleum befindlichem Phosphor, ebenfalls nach der unter 1). angegebenen Gleichung.

Das Phosphorkalium bildet ein nicht näher untersuchtes schwarzes Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft zu phosphorsaurem Kalium verbrennt:



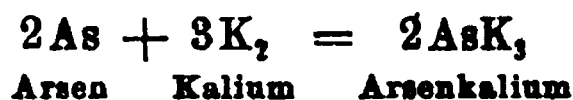
Von Wasser wird es äusserst energisch zersetzt, indem es vorwiegend nach der Gleichung:



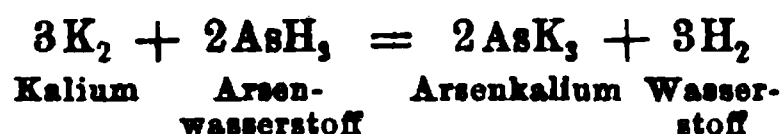
in Phosphorwasserstoff und Kaliumhydroxyd übergeführt wird.

b). Arsenkalium ( $\text{AsK}_3$ ) wird dargestellt:

1). durch Erhitzen von metallischem Kalium mit Arsen:

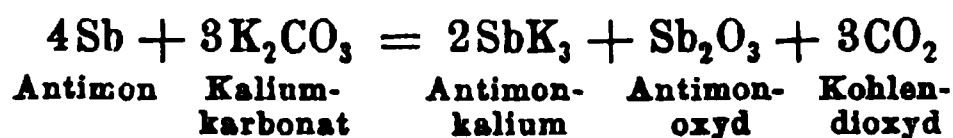


2). durch Erwärmen von metallischem Kalium in Arsenwasserstoff:



In seinen Eigenschaften gleicht es dem Phosphorkalium.

c). Das Antimonkalium gewinnt man am zweckmässigsten durch Glühen von Antimon mit Kaliumkarbonat:



Auch das Antimonkalium ist in seinem Aussehen und Verhalten dem Phosphorkalium ähnlich.

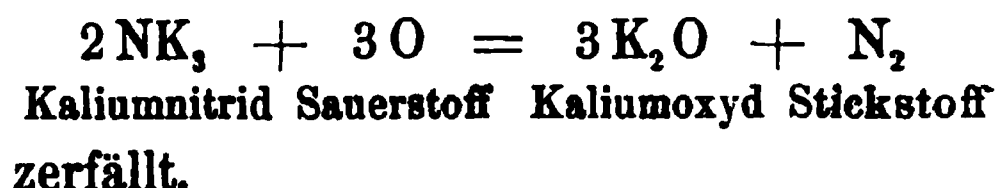
**Erkl. 54.** Ueber die Bezeichnung der aus 1 Stickstoffatom und 2 Wasserstoffatomen bestehenden Gruppe  $\text{NH}_2$  als „Amid“gruppe vgl. Erkl. 561 Bd. I.

Wird dieses bis zur Rotglut erwärmt, so zerfällt es nach der Gleichung:



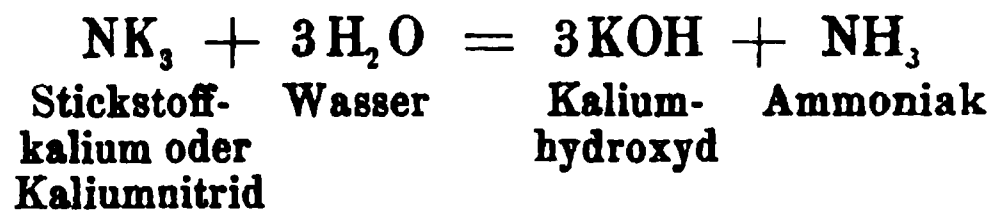
in Stickstoffkalium und Ammoniak.

Es ist eine grün- oder grauschwarze Masse, entzündet sich von selbst an der Luft, wobei es mit roter Flamme und unter Freiwerden von Stickstoff im Sinne der Gleichung:



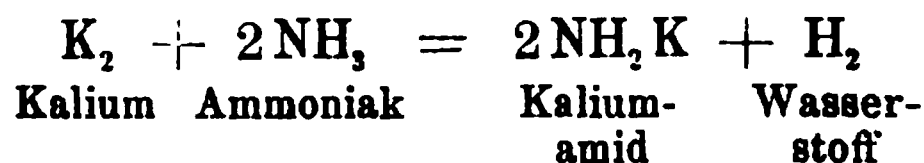
zerfällt.

Von Wasser wird das Stickstoffkalium äusserst heftig zu Kaliumhydroxyd und Ammoniak zersetzt:



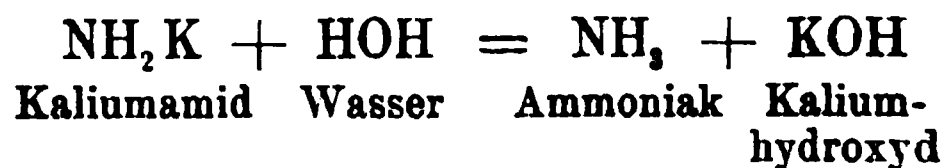
Im übrigen besitzt dasselbe nur theoretisches Interesse.

2). Das Kaliumamid ( $\text{NH}_2\text{K}$ ) wird erhalten, wenn metallisches Kalium unter Luftabschluss in trockenem Ammoniakgase erhitzt wird:



Das Kaliumamid <sup>1)</sup> bildet eine gelblich weisse, durchscheinende, bei ungefähr 100° schmelzende Masse.

An der Luft, besonders feuchter, zersetzt es sich im Sinne der Gleichung:



in Ammoniak und Kaliumhydroxyd.

Wird es unter Luftabschluss erhitzt, so entwickelt sich Ammoniak, und es hinterbleibt das unter 1). besprochene Stickstoffkalium:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 54.



## 5). Ueber die Verbindungen des Kaliums mit Stickstoff und Sauerstoff, die Kaliumsalze der Stickstoffsäuren.

**Frage 25.** Welche Verbindungen des Kaliums mit Stickstoff und Sauerstoff sind bekannt?

**Erkl. 55.** Das salpetrigsaure Kalium führt noch die Bezeichnung „Kaliumnitrit“, da man allgemein die Salze der Salpetrigsäure als „Nitrite“ im Gegensatz zu den „Nitraten“, den Salpetersäuresalzen, bezeichnet.

**Antwort.** Von Verbindungen des Kaliums mit Stickstoff und Sauerstoff d. h. Kaliumsalzen der Stickstoffsäuren sind die folgenden zwei bekannt:

- a). salpetrigsaures Kalium <sup>1)</sup> =  $\text{KNO}_2$
- b). salpetersaures Kalium =  $\text{KNO}_3$ .

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 55.

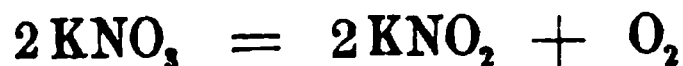
### a). Ueber das salpetrigsaure Kalium oder Kaliumnitrit im allgemeinen.

Formel =  $\text{KNO}_2$ . Molekulargewicht = 85.

**Frage 26.** Wie wird salpetrigsaures Kalium dargestellt?

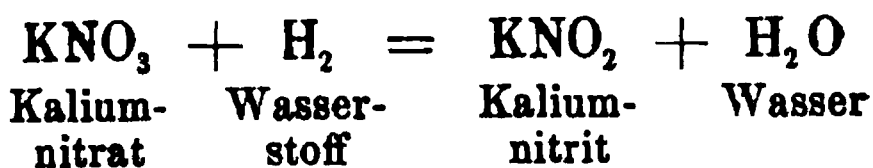
**Antwort.** Das salpetrigsaure Kalium oder Kaliumnitrit entsteht:

- 1). durch Glühen des salpetersauren Kaliums <sup>1)</sup>, nach der Gleichung:



Kaliumnitrat      Kaliumnitrit      Sauerstoff

- 2). durch Reduktion des Kaliumnitrats in wässriger Lösung mit nascentem Wasserstoff <sup>2)</sup>:



- 3). durch Reduktion des salpetersauren Kaliums unter dem Einflusse gewisser Metalle wie Blei, Eisen, Kupfer bei Schmelztemperatur <sup>3)</sup>. So kann z. B. vermittels Blei das Kaliumnitrat zu Kaliumnitrit reduziert werden, indem nach der Gleichung:



das Metall dem salpetersauren Salze Sauerstoff entzieht und dabei sich in das betreffende Oxyd verwandelt <sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Bd. I Experiment 115 (Seite 238).

<sup>2)</sup> „ „ „ 113 u. Erkl. 701.

<sup>3)</sup> „ „ „ 114.

<sup>4)</sup> „ „ Erkl. 56.

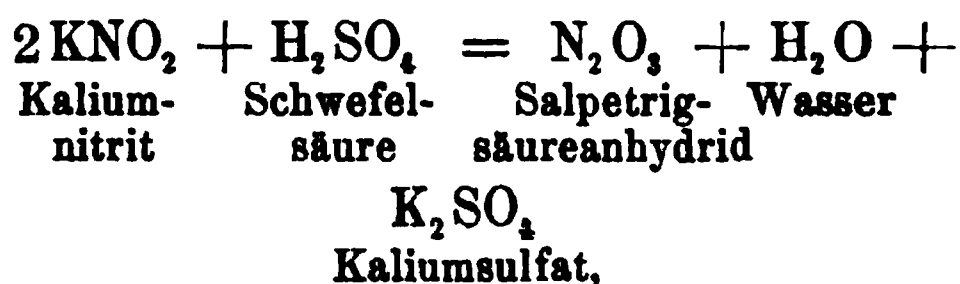
**Frage 27.** Welche Eigenschaften besitzt das salpetrigsaure Kalium?

**Erkl. 57.** Das Kaliumnitrit, wie überhaupt die Salze der Salpetrigsäure, sind in physiologisch-hygienischer Hinsicht wichtig, da dieselben, wie sicher erkannt worden ist, die Entwicklung niederer Organismen, Fäulniskeime etc. in hohem Masse befördern. Andererseits bilden sich die Nitrite bei den sog. Verwesungen, d. h. den Fäulnisprozessen, welchen stickstoffhaltige, pflanzliche oder tierische Substanzen bei ungenügendem Luftzutritt anheimfallen. Die unter dem Einfluss der sog. Fäulnisbakterien aus dem zunächst entstehenden Ammoniak gebildete Salpetrigsäure wird je nach den Verhältnissen an Ammoniak oder an Kali resp. Natron gebunden. Gelangen nun die so entstandenen Nitrite in das zum Trinken benutzte Quellwasser, so kann letzteres leicht zu allershand Epidemien Veranlassung geben, weil, wie bereits erwähnt, in nitrihaltigen Lösungen die Krankheitsbakterien oder -erreger einen geeigneten Nährboden finden und sich darin mit äusserster Schnelligkeit entwickeln und vermehren. Aus diesem Grunde sollte Wasser, welches Nitrite enthält, als Trinkwasser nie benutzt werden (siehe Bd. I Erkl. 700).

**Erkl. 58.** Das salpetrigsaure Kalium findet in der Technik sowie in den chemischen Laboratorien nur geringe Anwendung, weil an seiner Stelle das weit billigere Natriumnitrit benutzt wird. In der analytischen Chemie dient es nach wie vor zur Trennung der Verbindungen von Kobalt und Nickel.

**Antwort.** Das salpetrigsaure Kalium oder Kaliumnitrit kristallisiert in kleinen farblosen Prismen, welche gemäss der Formel  $\text{KNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  zwei Moleküle Kristallwasser enthalten. Es ist in Wasser äusserst leicht löslich, so dass es schon an der Luft zerfliesst, indem es die in letzterer enthaltenen Wasserdämpfe absorbiert.

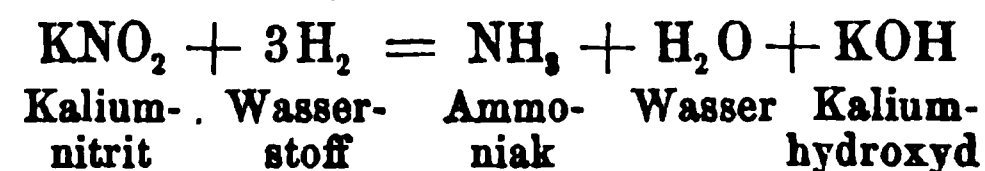
Es reagiert alkalisch. Beim Uebergiessen mit konzentrierten Säuren entwickelt es reichlich rote Salpetrigsäureanhydriddämpfe:



während auf Zusatz von verdünnten Säuren in einer wässrigen Lösung von salpetrigsaurem Kalium freie salpetrige Säure gebildet wird. Wie alle Nitrite, so wird auch das Kaliumnitrit von aktivem Sauerstoff oder sog. Ozon in salpetersaures Kalium verwandelt:



und von naszierendem Wasserstoff nach der Gleichung:



in Ammoniak übergeführt<sup>1)</sup>.

(Siehe die Erkl. 57 u. 58.)

<sup>1)</sup> Siehe Bd. I Antw. der Frage 214.

## b). Ueber das salpetersaure Kalium im allgemeinen.

Formel =  $\text{KNO}_3$ . Molekulargewicht = 101.

**Frage 28.** Was ist von dem Vorkommen des salpetersauren Kaliums erwähnenswert?

**Erkl. 59.** Das Vorkommen des salpetersauren Kaliums in den oberen, lockeren Teilen der Erdrinde ist darauf zurückzuführen, dass die in letzteren enthaltenen organischen Substanzen einer langsamen Verwesung anheimfallen, bei welcher sich an erster Stelle Ammoniak<sup>1)</sup>

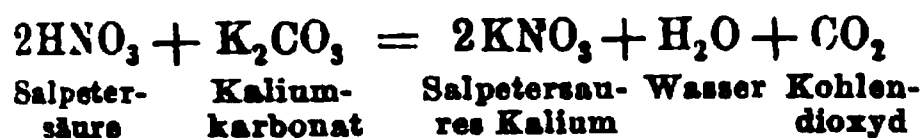
**Antwort.** Das salpetersaure Kalium ( $\text{KNO}_3$ ) kommt in der Natur sehr verbreitet vor, aber immer nur in sehr geringer Menge. Es bildet einen nie fehlenden Bestandteil der oberen Erdschicht<sup>1)</sup>, besonders der Ackerkrume und bedingt wesentlich die Fruchtbarkeit<sup>2)</sup> der letz-

<sup>1)</sup> Siehe Bd. I Erkl. 715.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 59.

<sup>2)</sup> „ „ 60.

entwickelt. Dieses wird durch den Sauerstoff der Luft an letzter Stelle zu Salpetersäure oxydiert, welche ihrerseits sich mit den in der Erde enthaltenen Basen sofort zu Salzen vereinigt. Ist ein solcher Boden nun durch Zerfall feldspatführender <sup>1)</sup> Gesteine entstanden, befinden sich in demselben also vorwiegend Kaliumverbindungen, besonders Kaliumkarbonat, so sind damit auch die Bedingungen zum Entstehen von salpetersaurem Kalium gegeben:



Sind dagegen in einem solchen Boden hauptsächlich andere Basen vertreten, wie die von Calcium, Magnesium u. s. w., so wird selbstverständlich die freie Salpetersäure an diese Metalle gebunden d. h. in salpetersaures Calcium bezw. salpetersaures Magnesium verwandelt.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 19.

**Erkl. 60.** Da die salpetersauren Salze und unter diesen besonders das salpetersaure Kalium von grosser Wichtigkeit für das Gedeihen der Ackerpflanzen sind, die in den verschiedensten Düngerarten, namentlich Jauche und Mist, enthaltenen Ammoniumverbindungen durch allmähliche Oxydation aber in Salpetersäure resp. salpetersaure Salze verwandelt werden, so wird in dieser Hinsicht durch Düngung der gleiche Prozess künstlich herbeigeführt, welcher sich im Kleinen überall in der Natur vollzieht.

**Erkl. 61.** Auf den Gehalt der oberen Erdschicht an salpetersaurem Kalium ist auch das Vorkommen dieses Salzes in gewissen Pflanzen zurückzuführen, da es wegen seiner Löslichkeit in Wasser von den Pflanzen durch die Wurzeln aus dem Boden aufgenommen wird.

**Frage 29.** Auf welche Weise kann das salpetersaure Kalium gewonnen werden?

**Erkl. 62.** Die Methode der Darstellung von salpetersaurem Kalium aus Kaliumhydroxyd oder Kaliumkarbonat und Salpetersäure hat, ihrer Kostspieligkeit halber, keine praktische Bedeutung. Umgekehrt bildet vielmehr das salpetersaure Kalium zum grossen Teile das Ausgangsmaterial bei der Gewinnung der Salpetersäure (siehe die Erkl. 716 u. 721 Bd. I).

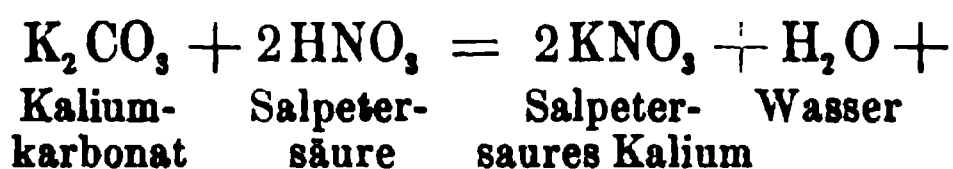
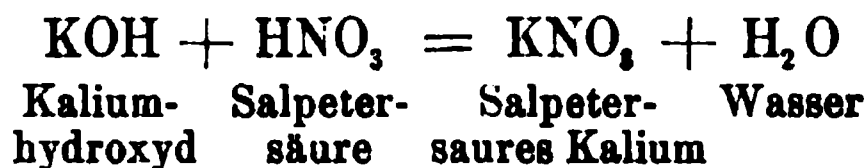
**Erkl. 63.** In Ostindien, wo die Bildung des Salpeters durch das feuchte heisse Klima sehr befördert wird, laugt man die kalkhaltige, urreiche Erde der zur Ablagerung von Schmutz und Kehrrecht dienenden Plätze, der sog. Kehrplätze, in der Nähe der menschlichen Wohnungen mit Wasser aus, fügt zu der gewonnenen Flüssigkeit Aschenlauge oder Pottasche, um das salpetersaure Calcium und Magnesium zu zersetzen,

teren. In heissen Ländern, wo durch die Sonnenwärme und Feuchtigkeit die Bildung dieses Salzes besonders gefördert wird, wittert es nach Beendigung der Regenzeit in mehr oder weniger grossen Mengen aus dem Boden hervor. In den Gesteinen kommt der Salpeter überhaupt nicht vor, weil erstere sich bei solchen Temperaturen gebildet haben, bei denen das salpetersaure Kalium als solches nicht mehr beständig ist. Dagegen findet es sich in gewissen Pflanzen <sup>1)</sup> der Gattung Amaranthus in ziemlich erheblichen Mengen.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 61.

**Antwort.** Das salpetersaure Kalium entsteht:

1). durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd oder Kaliumkarbonat <sup>1)</sup> auf Salpetersäure:



CO<sub>2</sub>  
 Kohlendioxyd

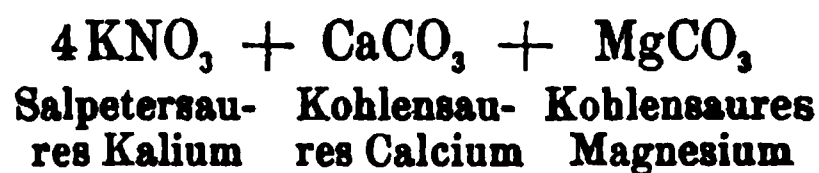
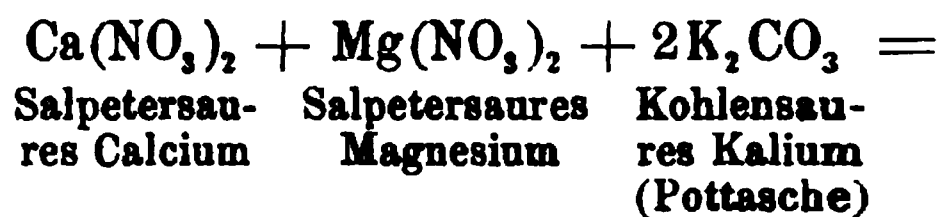
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 62.

(d. h. die Salpeterlauge wird gebrochen), und lässt die so erhaltenen Laugen in gemauerten Bassins durch die Sonnenwärme verdunsten. Hierbei scheidet sich langsam das salpetersaure Kalium aus, welches als roher indischer Salpeter lange Zeit ein wichtiges Handelsprodukt bildete. Auf ähnliche Weise wird auch in Ungarn und Spanien, sowie in Aegypten und Persien salpetersaures Kalium gewonnen. Als sog. Kehrsalpeter bildete auch dieses Salz einst ein wichtiges Handelsprodukt.

**Erkl. 64.** In den Salpeterplantagen, besonders in Mittel- und Oberägypten, werden auf festgestampftem Thonboden, aus lockerer Erde, Asche, Kalkschutt, kalireichen Pflanzen Haufen aufgetürmt, welche mit Harn, Jauche etc. übergossen und von Zeit zu Zeit umgeschauelt werden. Vielfach wendet man solche Erde an, welche vorher mit Streu gemischt längere Zeit in Schafställen zur Unterlage des Viehes gedient hat, also mit stickstoffreichen (ammoniakhaltigen) Substanzen durchtränkt ist. Unter dem Einflusse der oxydierenden Wirkung der Luft und, wie nach neueren Forschungen erwiesen ist, besonders infolge des Lebensprozesses gewisser Bakterien, bildet sich zunächst Salpetersäure, welche von den Basen gebunden d. i. in Salze übergeführt wird. Diese wittern meist an der Aussenseite jener Haufen aus und werden nach bestimmten Zwischenräumen abgekratzt. Der so gewonnene Salpeter, welcher Plantagensalpeter heisst, ist sehr unrein und infolge seines Gehaltes an organischen Substanzen dunkel gefärbt; auch ist demselben ausser dem salpetersauren Kalium noch ein Teil der entsprechenden Calcium-, Natriumsalze u. s. w. beigemischt. Selbst durch Auflösen in Wasser, Verdunstenlassen der gewonnenen Lösungen lässt sich kein reines Produkt daraus gewinnen. Trotzdem war diese Methode lange Zeit hindurch von grösster Wichtigkeit, bis jene umfangreichen Lager von Natriumnitrat aufgefunden wurden und die Verwandlung des letzteren in Kalisalpeter entdeckt wurde. In einigen Gegenden, so besonders in Schweden, Oesterreich u. s. w. wird der Plantagensalpeter durch einen im Grossen ausgeführten Kristallisationsprozess, das sog. Raffinieren, gereinigt. Zu diesem Zwecke wird die aus den abgekratzten Salpeterkrusten oder durch wiederholtes Auslaugen der Haufen erhaltene und mit etwas Pottasche gebrochene Rohlauge zunächst in kupfernen Kesseln versiedet. Da das salpetersaure Kalium in heissem Wasser sehr leicht löslich ist und vor allem weit löslicher als die beigemischten Haloidsalze, so scheiden sich auch letztere zunächst aus. Dieselben werden entweder mittels grosser Löffel abgeschöpft oder mit den jetzt gebräuchlicheren sogenannten Pfuhleimern, eimerartigen Gefässen, welche mit einer Kette bis einige Centimeter über den Boden in die Siedekessel hineingelassen werden, gesammelt; auf diese Weise wird der grösste Teil der Haloid-

In grosser Menge wird es, namentlich in Indien <sup>1)</sup>, gewonnen:

2). Durch Auslaugen gewisser salpeterreicher Bodenarten und Versetzen der erhaltenen Lösung mit Pottasche. Von letzterer werden dann die mit in die Lauge übergegangenen salpetersauren Salze des Calciums und Magnesiums entsprechend der Gleichung:



unter Bildung von salpetersaurem Kalium in die unlöslichen und sich daher ausscheidenden Karbonate übergeführt.

3). In den sog. Salpeterplantagen stellt man das salpetersaure Kalium dar durch Herbeiführung eines künstlichen Salpeterbildungsprozesses <sup>2)</sup>, indem man tierische, also stickstoffhaltige, Abfallstoffe, gemengt mit Holzasche, kohlensaurem Calcium und Magnesium (altem Bauschutt), mehrere Jahre bei Luftzutritt sich selbst überlässt. Durch den Sauerstoff der Luft wird auch hier das zunächst entstehende Ammoniak langsam zu Salpetersäure oxydiert und diese dann durch die vorhandenen Basen in die entsprechenden Salze verwandelt. Die dann durch Auslaugen der so erhaltenen Salpetererde mit Wasser gewonnene wässrige Lösung des salpetersauren Kaliums, Calciums und Magnesiums wird schliesslich ebenfalls mit Pottasche im Ueberschuss behandelt, wodurch die Kalk- und Magnesiumsalze unter Bildung von salpetersaurem Kalium in die unlöslichen Karbonate übergeführt werden.

4). Durch Zersetzung des in grossen Mengen natürlich vorkommenden salpetersauren Natriums <sup>3)</sup> mittels Chlorkalium <sup>4)</sup>. Dieser nach der Gleichung:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 63.

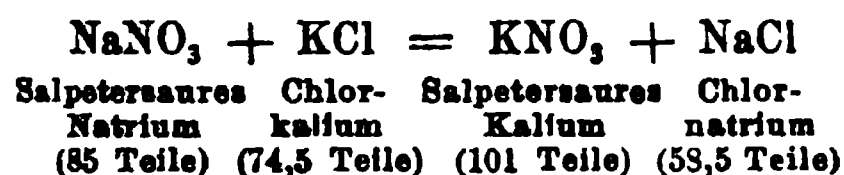
<sup>2)</sup> „ „ 64.

<sup>3)</sup> „ „ 65.

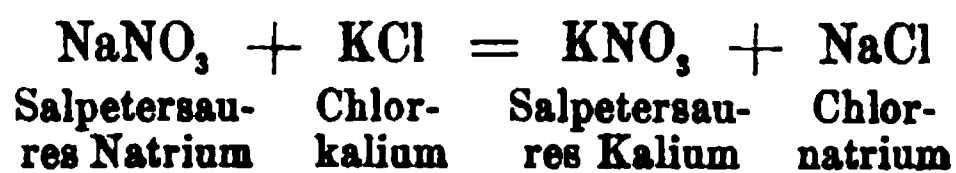
<sup>4)</sup> „ Bd. I Antw. der Frage 117.

salze beseitigt. Hierauf lässt man die Lauge in grossen Bottichen sich absetzen und zieht, wenn die Temperatur auf ca. 60° gesunken ist, die klare Lösung von der ausgeschiedenen Verunreinigung ab und überführt sie zum Umkristallisieren in kupferne Gefässe. Beim allmählichen Erkalten scheidet sich das Kaliumnitrat zum grossen Teile aus; dasselbe wird von der Mutterlauge getrennt und muss, da ihm immer noch 20 % Verunreinigungen beigemengt sind, geläutert werden. Um dies zu erreichen wird das Rohsalz in seinem halben Gewichte Wasser gelöst und zu dieser Lösung die gleiche Menge Salpeter hinzugesetzt. Bei einem Rohsalpeter, welcher, wie der obige, ca. 20 % Verunreinigungen enthält, wird von dem hinzugesetzten Wasser gerade alles salpetersaure Kalium gelöst, während die noch vorhandenen Mengen Chlorkalium und Chlornatrium ungelöst bleiben und durch Abschöpfen entfernt werden können. Schliesslich werden durch Zusatz von Leim und Gelatine zu der abgesetzten Lauge auch die organischen Substanzen niedergeschlagen. Nach diesem Klärprozesse wird die Lösung ca. 12 Stunden lang auf 90° erhitzt und nunmehr in Kristallisierschalen übergeführt. Beim Erkalten scheidet sich das salpetersaure Kalium schnell aus; durch fortwährendes Umrühren muss dafür gesorgt werden, dass jenes Salz in möglichst kleinen Kristallen ausfällt, da, wie man erkannt hat, grössere Kristalle, zu deren Bildung grosse Neigung vorhanden ist, stets im Innern Hohlräume enthalten, die mit Mutterlauge gefüllt sind, wodurch die Reinheit des Produktes wesentlich vermindert wird. Das nach diesem Verfahren gewonnene sog. Salpetermehl ist genügend rein.

**Erkl. 65.** Zur Ueberführung des Natriumnitrats oder sog. Chilesalpeters in Kaliumsalpeter wird das in Stassfurt in grosser Menge bergmännisch gewonnene Chlorkalium oder Kaliumchlorid verwandt. Man vermischt und kocht einfach Chilesalpeter und Chlorkalium in dem Verhältnis ihrer Molekulargewichte in Form heiss gesättigter Lösungen, d. i. 85 Teilen Chilesalpeter gelöst in 47,6 Teilen Wasser und 74,5 Teilen Chlorkali gelöst in 131 Teilen Wasser. Das nach der Gleichung:



entstandene Chlornatrium scheidet sich infolge seiner geringeren Löslichkeit in heissem Wasser fast vollständig aus, während das salpetersaure Kalium in Lösung bleibt. Aus letzterer fällt beim Erkalten der Kalisalpeter aus, welcher in oben angegebener Weise gereinigt wird; das neben dem salpetersauren Kalium in Lösung gebliebene Chlornatrium scheidet sich nicht aus, weil dasselbe in kaltem wie in heissem Wasser fast gleich löslich ist. Der jetzt in enormen Quantitäten nach dieser einfachen



verlaufende Prozess ist am allerwichtigsten und liefert heutigen Tages fast ausschliesslich den Bedarf an salpetersaurem Kalium.

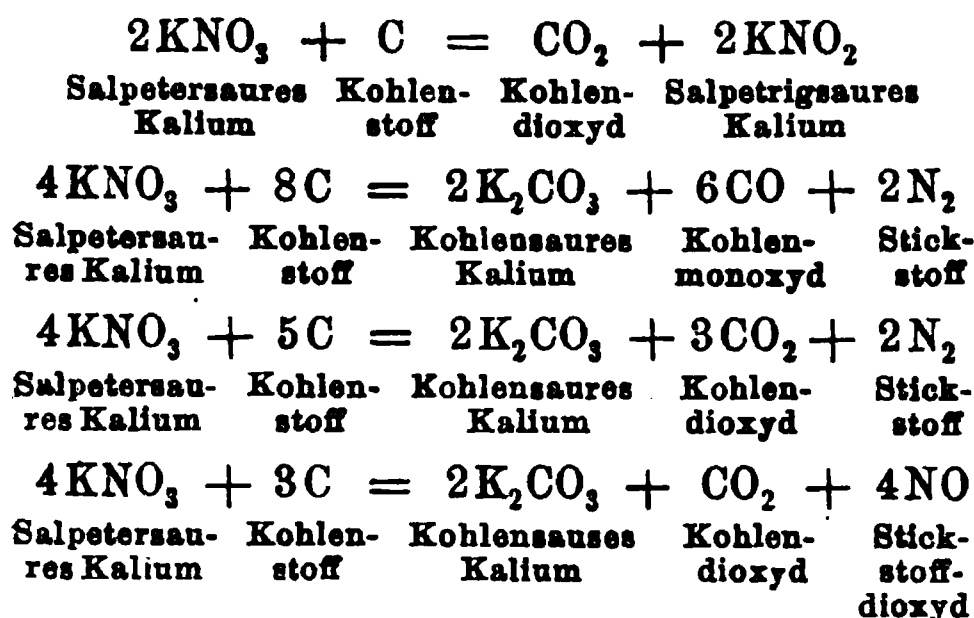


Methode gewonnene Salpeter heisst in der Technik „Konversionssalpeter“, welche Bezeichnung von dem lateinischen conversio = Verwandlung oder Ueberführung (d. i. des Natriumnitrats in Kalisalpeter) herrührt.

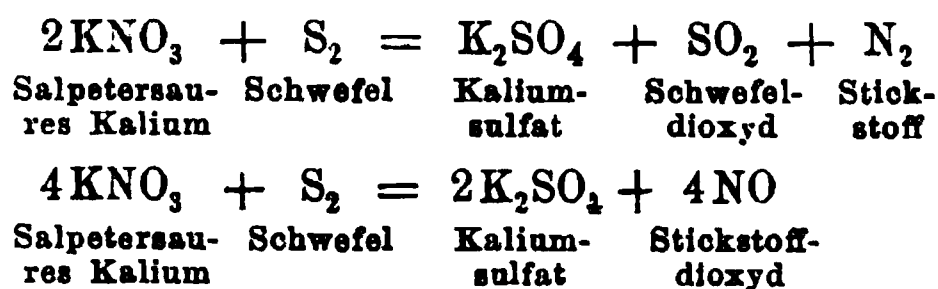
**Frage 30.** Durch welche Eigenschaften ist das salpetersaure Kalium hauptsächlich charakterisiert?

**Erkl. 66.** Ausser in der rhombischen, prismatischen Form kommt der Kalisalpeter noch in hexagonalen Rhomboedern vor, welche sich unter anderem immer dann bilden, wenn eine gesättigte Salpeterlösung mit Alkohol versetzt wird.

**Erkl. 67.** Dass das salpetersaure Kalium ein überaus energisches Oxydationsmittel ist, ergibt sich aus folgendem: Wirft man ein Stückchen Kohle auf geschmolzenen Salpeter, so verbrennt dasselbe mit glänzendem Lichte zu Kohlendioxyd. Wird Salpeter auf glühende Kohlen gestreut, oder ein Gemisch von feineriebenem Salpeter und Kohlenpulver entzündet, so findet ebenfalls eine äusserst lebhafte Verbrennung statt. Der Sauerstoff des Salpeters oxydiert den Kohlenstoff, und es entstehen Kohlendioxyd und salpetrigsaures Kalium oder kohlensaures Kalium, Kohlenmonoxyd bzw. Kohlendioxyd und Stickstoff oder Stickstoffdioxyd:



Ein Gemisch von Schwefel und Salpeter, in einen erhitzten Porzellantiegel geschüttet, verbrennt mit glänzend weisser Flamme zu Kaliumsulfat, Schwefeldioxyd und Stickstoff oder Stickstoffdioxyd:



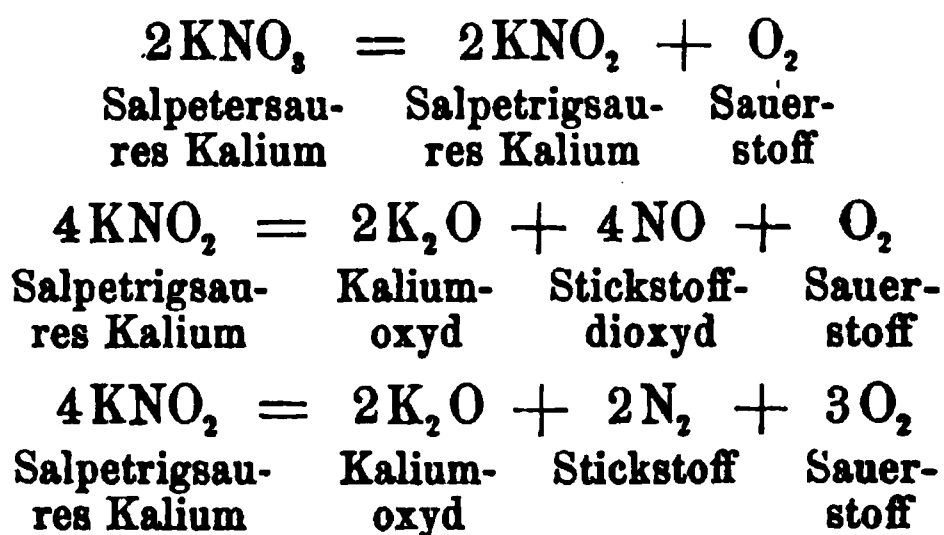
Wird Phosphor in salpetersaures Kalium gebettet und dann entzündet, so verbrennt derselbe unter äusserst glänzender Lichtentwicklung<sup>1)</sup>:

<sup>1)</sup> Siehe Bd. I Erkl. 218.

**Antwort.** Das salpetersaure Kalium ( $\text{KNO}_3$ ) kristallisiert in wasserfreien, grossen, farblosen, rhombischen<sup>1)</sup>, sechseitigen Prismen vom spezifischen Gewichte 2,078 und besitzt einen kühlenden, schwach bitteren Geschmack.

Es löst sich in 0,4 Teilen heissem, 4,7 Teilen kaltem Wasser und zwar unter bedeutender Wärmebindung<sup>2)</sup> ist aber in Alkohol und Aether unlöslich.

Beim Erhitzen schmilzt es bei  $339^\circ$ , zersetzt sich in noch höherer Temperatur in salpetrigsaures Kalium und Sauerstoff und zerfällt schliesslich bei starker Glühhitze in Kaliumoxyd, Stickstoffdioxyd und Sauerstoff bzw. in Kaliumoxyd, Stickstoff und Sauerstoff:



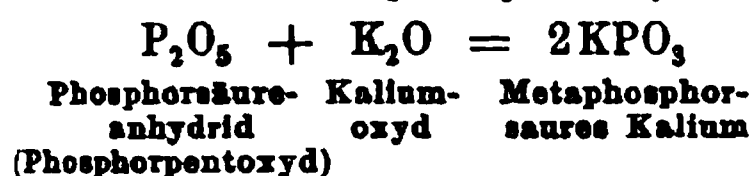
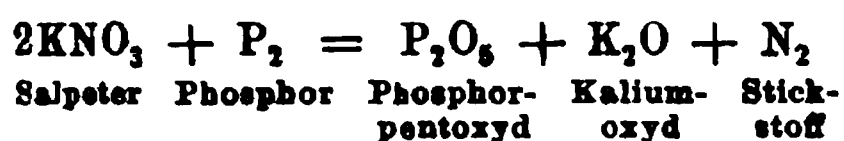
Das salpetersaure Kalium besitzt daher, infolge dieser Dissociation beim Erhitzen unter Sauerstoffentwicklung, auch ein äusserst kräftiges Oxydationsvermögen.

Die Metalloide Kohlenstoff, Schwefel, Selen, Antimon, Arsen, Phosphor etc. und die meisten Metalle, wie Blei, Zink, Kupfer, Mangan, Chrom etc. werden daher beim Verbrennen bzw. Schmelzen mit Salpeter in Oxyde oder Säureanhydride oder Kaliumsalze derselben übergeführt<sup>3)</sup>.

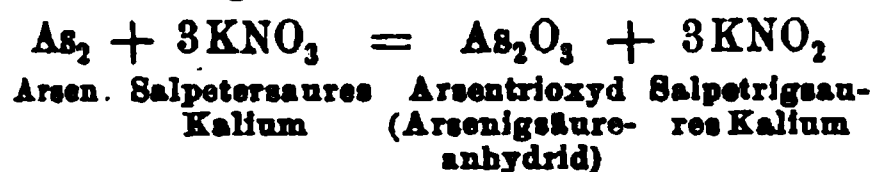
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 66.

<sup>2)</sup> „ Antw. der Frage 4 und Erkl. 9.

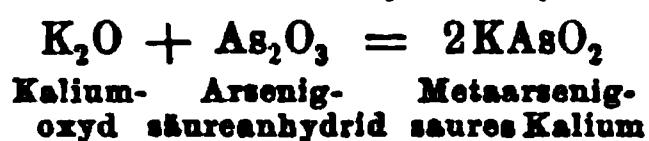
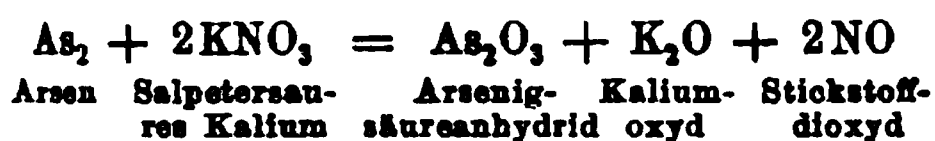
<sup>3)</sup> „ Erkl. 67.



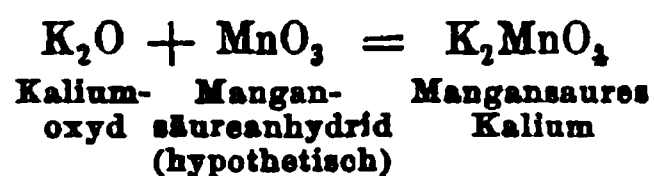
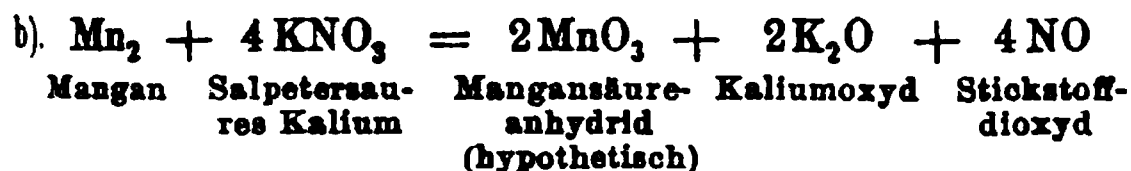
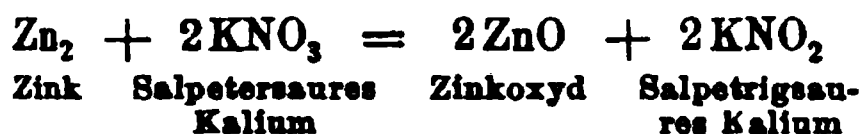
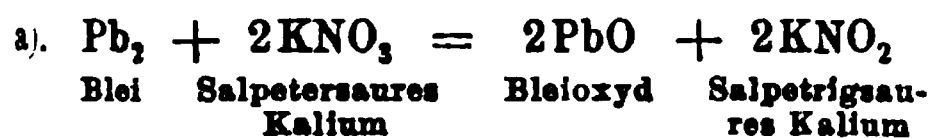
Ferner werden besonders die den Metallen nahestehenden Metalloide, wie Arsen, Antimon<sup>1)</sup> etc., schon beim Schmelzen mit Salpeter in Oxyde oder Säureanhydride bzw. in Salze der letzteren übergeführt:



**oder:**



Ebenso werden viele Metalle, wie a). Blei<sup>2)</sup>, Zink, Kupfer etc., beim Schmelzen mit Salpeter in Metalloxyd, andere, wie b). Mangan, Chrom etc., in Säureanhydride verwandelt, welche letzteren mit dem gleichzeitig entstandenen Kaliumoxyd Salze bilden:



In ähnlicher Weise vermag das salpetersaure Kalium auch organische Verbindungen mehr oder weniger zu oxydieren.

<sup>1)</sup> Siehe Bd. I Antw. der Frage 784.

<sup>1)</sup> „ Bd. I Experiment 114 (Seite 238).

**Frage 31.** Welche Anwendung findet hauptsächlich das salpetersaure Kalium?

**Erkl. 68.** Das salpetersaure Kalium oder der Salpeter führt in fremden Sprachen die folgenden Namen: Lateinisch = Kali nitricum, Nitrum; englisch = Nitrate of potash; französisch = Azotate de potasse, Nitre, Nitrate de potasse etc.; arabisch = Malh el barud, Ubkir; chinesisch = Pô-siào; dänisch, holländisch und schwedisch = Salpeter; spanisch = Salitre, Nitro; indisch = Bajee; italienisch =

**Antwort.** Das salpetersaure Kalium <sup>1)</sup> findet eine vielseitige und ausgedehnte Anwendung.

So benützt man es, wegen seiner Eigenschaft, beim Auflösen in Wasser eine bedeutende Temperaturerniedrigung hervorzurufen, zur Darstellung von sog.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 68.



Salnitro; malaiisch = Pottilooppoo; persisch = Shorah; portugiesisch = Nitro; russisch = Azot-nokisloi Kali, Selitra; türkisch = Ghiouverjidlé.

**Erkl. 69.** Eine vielfach in Vorschlag gebrachte Kältemischung gewinnt man auf folgende Weise: Man mischt 50 Gewichtsteile Kaliumsalpeter, 57 Teile Chlorkalium und 32 Teile Salmiak; wird dieses fein gepulverte Gemenge mit kaltem Wasser übergossen, so lassen sich durch Eintauchen in dasselbe beliebige Gegenstände, z. B. Weinflaschen, in bequemer Weise auf eine ziemlich niedere Temperatur abkühlen. (Siehe Bd. I Erkl. 669.)

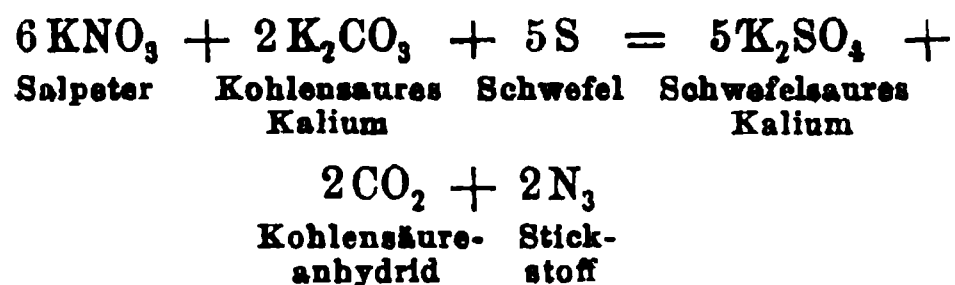
**Erkl. 70.** Als Konservierungsflüssigkeit für Fleischwaren etc. ist von verschiedenen Seiten eine aus  $1\frac{1}{2}$  kg Kochsalz, 25 g Kalisalpeter,  $\frac{1}{4}$  kg Zucker und 10 kg Wasser bereitete Lösung empfohlen worden.

**Erkl. 71.** Die Glühkohle, wie dieselbe zum Heizen von Eisenbahnwagen benützt wird, ist aus einem Gemisch von Holzkohlenpulver und Kaliumsalpeter, welches mit einem Bindemittel, z. B. Leim- oder Gummilösung, schwach angefeuchtet ist, durch starkes Pressen hergestellt.

**Erkl. 72.** Ein Gemisch von 3 Teilen Salpeter und je 1 Teil Schwefel und Sägespäne bildet den *Beauméschen* „Schnellfluss“, so genannt, weil schwer schmelzbare Metalle, welche von dieser Mischung bedeckt sind, beim Entzünden und Verbrennen derselben zum Schmelzen kommen. Legt man z. B. in eine Wallnusschale eine kleine Silbermünze, bedeckt dieselbe mit *Beauméschem* Pulver und entzündet hierauf dasselbe, so schmilzt das Geldstück. Es entsteht nämlich zuerst leichtschmelzbares Schwefelsilber, welches, sobald die Temperatur genügend hoch gestiegen ist, durch den anwesenden Kohlenstoff wieder zu Silber reduziert wird.

**Erkl. 73.** Ein gut getrocknetes Gemisch von 24 Teilen Salpeter, 7 Teilen Schwefel und 2 Teilen rotem Schwefelarsen bildet das sog. „indische Weissfeuer“. In eine Papphülse eingestampft und dann entzündet, verbrennt dasselbe unter Ausstrahlung eines intensiv weissen, glänzenden Lichtes.

**Erkl. 74.** Ein Gemisch von 3 Teilen Salpeter, 2 Teilen Pottasche und 1 Teil Schwefel bildet das sog. „Knallpulver“. Dasselbe schmilzt beim Erwärmen, zersetzt sich dann plötzlich und explodiert mit sehr starkem Knall:



Kältemischungen <sup>1)</sup> und wegen seiner konservierenden Eigenschaften neben Kochsalz zum Einpökeln von Fleisch <sup>2)</sup>).

Als sog. Kaliumsalpeter bildet es ferner das Ausgangsmaterial bei der Gewinnung zahlreicher chemisch-technischer und pharmazeutischer Präparate. Es dient zur Darstellung des Kaliglasses und gleich dem Natrium- oder Chilesalpeter zur Fabrikation der Spreng- <sup>3)</sup> und Glühkohle <sup>4)</sup>, der Salpeter- <sup>5)</sup> und Schwefelsäure <sup>6)</sup> etc. und auch als Fluss- und Oxydationsmittel in der Metallurgie <sup>7)</sup>. Ebenso findet das salpetersaure Kalium hie und da auch noch als Arzneimittel Anwendung in der Medizin.

Am wichtigsten ist jedoch seine Verwertung zur Herstellung von Sprengstoffen wie Schiessbaumwolle, Nitroglycerin, Melinit, rauchfreiem, flammenlosem und wenig knallendem Schiesspulver, gewöhnlichem Schiess- und Sprengpulver und vieler anderen Feuerwerkskörper <sup>8)</sup>).

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 69.

<sup>2)</sup> „ „ 70.

<sup>3)</sup> „ „ 687 (Bd. I).

<sup>4)</sup> „ „ 71.

<sup>5)</sup> „ die Erkl. 718 u. 721 (Bd. I).

<sup>6)</sup> „ Antw. der Frage 560 (Bd. I).

<sup>7)</sup> „ Erkl. 72.

<sup>8)</sup> „ die Erkl. 73, 74 u. (1859 Bd. I).

**Frage 32.** Was ist über die Entdeckung des salpetersauren Kaliums anzuführen?

**Erkl. 75.** Geber nannte den Kaliumsalpeter „sal petrae“ (von dem lateinischen sal = Salz und petra = Stein, also Steinsalz); bei seinen Zeitgenossen findet es sich noch unter der Bezeichnung „sal petrosus“ (abgeleitet vom griechischen πέτρος [= petros] = Stein, Fels, also steiniges Salz). Entweder ist diese Bezeichnung auf die im äusseren Aussehen bestehende Ähnlichkeit des Salpeters mit dem wahren Steinsalz zurückzuführen oder dieselbe ist der arabischen oder sicilischen Stadt Petra entlehnt, wo der Salpeter vielleicht vorkam oder in Handel gebracht wurde. Die späteren Alchimisten nannten es „sal nitri“ (von sal = Salz und „nitrum“ [griechisch νίτρον] = fixes Alkali, also Alkalisalz) zur Unterscheidung von „nitrum“, welche Bezeichnung die älteren Schriftsteller der natürlich vorkommenden Soda beilegte. Als man mit der Erkenntnis der Zusammensetzung für letztere Substanz den Namen Natron allgemein annahm, ging die Bezeichnung „nitrum“ auf den Kalisalpeter über. (Siehe auch Antw. der Frage 227 Bd. I.)

**Antwort.** Das salpetersaure Kalium wird zuerst<sup>1)</sup> von Geber (im 8. Jahrh.) erwähnt, welcher dasselbe bereits zur Darstellung von Salpetersäure benutzte. Dieses Salz hat mit grosser Wahrscheinlichkeit bereits in jenen alchimistischen Zeiten zur Herstellung von Feuerwerkskörpern und Zündsätzen gedient, nachdem erkannt worden war, dass es mit glühenden Kohlen in Berührung gebracht, äusserst lebhaft verpufft. Die Anwendung zur Fabrikation von Schiesspulver rührt erst aus dem 14. Jahrhundert her.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 75 u. Antw. der Frage 226 (Bd. I.).

## 6). Ueber das Schiesspulver.

**Frage 33.** Auf welche Weise wird das Schiesspulver gewonnen?

**Erkl. 76.** Schwefelblumen können deshalb nicht benutzt werden, weil dieselben infolge ihres Gehaltes an Schwefelsäure das Pulver hygroskopisch machen würden.

**Erkl. 77.** Zur Darstellung besserer Sorten Schiesspulver darf nur ein äusserst reiner Salpeter gewählt werden, dessen Gehalt an Chloriden nicht über 0,2—0,3 % beträgt.

**Erkl. 78.** Die Kohle<sup>1)</sup>, welche für die Fabrikation des Schiesspulvers geeignet ist, rührt hauptsächlich von folgenden Holzarten her: Faulbaum, Pappel, Linde, Erle, Weide. Von letzteren werden etwa 2 cm starke, von der Rinde befreite, möglichst glatte Zweige in eisernen Cylindern oder in ausgemauerten Gruben verkohlt und in Schwarz- bzw. Rotkohle<sup>2)</sup> übergeführt. Das Entfernen der Rinde muss unter allen Umständen der Verkohlungs vorausgehen, weil infolge des hohen Gehalts der ersteren an mineralischen Salzen der Aschengehalt der Kohle zu gross werden würde. Die in Meilern gewonnene Holzkohle ist wegen ihrer Verunreinigungen durch Sand, Erde etc. von der Verwendung bei der Schiesspulverdarstellung

**Antwort.** Die Gewinnung des Schiesspulvers, welches im Mittel aus 75 % Kaliumnitrat, 12 % Schwefel und 13 % Kohle besteht, bildet einen wichtigen Zweig der chemischen Grossindustrie. Von den genannten Materialien kann der Schwefel als Stangenschwefel<sup>1)</sup> direkt verwandt werden; der Salpeter bedarf einer wiederholten Reinigung<sup>2)</sup>, welche meistens in den Pulverfabriken ausgeführt wird, und die Kohle muss leicht entzündbar, schnell brennbar sein und möglichst wenig Asche hinterlassen<sup>3)</sup>. Der Schwefel und die Kohle werden, nachdem sie getrocknet sind, in mit Kugeln gefüllten rotierenden Trommeln, mittels sog. Kollermühlen oder in Stampfmühlen fein gepulvert, hierauf mit Wasser durchgeknetet und mit dem Salpeter, welcher in der Form des Salpetermehls zur direkten Verwendung fein genug ist, zu dem sog. Pulversatze gemengt. Ein

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 76.

<sup>2)</sup> „ „ 77.

<sup>3)</sup> „ „ 78.

<sup>1)</sup> Siehe Bd. I Erkl. 827.

<sup>2)</sup> „ Bd. I Erkl. 801 u. 802, sowie Erkl. 79.

vollständig ausgeschlossen. Eine in hohem Grade geeignete Kohle gewinnt man bei Anwendung von überhitztem Wasserdampf. Derselbe wird in eisernen Schlangenröhren auf  $300^{\circ}$  bis  $350^{\circ}$  erwärmt und unter einem Drucke von  $2\frac{1}{4}$  Atmosphären in die Verkohlungs-cylinder eingeleitet. Auf diese Weise werden aus den zur Verkohlung bestimmten Hölzern sämtliche Teer- und Harzbestandteile zunächst beseitigt und mit den Wasserdämpfen fortgerissen, was sehr wichtig ist, da gerade diese Bestandteile Anlass zur Bildung von schwer pulverisierbarer Glanzkohle geben würden. Andererseits ist die Verkohlung durch die ganze Masse völlig gleichmässig, die Kohle selbst also von gleicher Härte.

**Erkl. 79.** Rot- oder Schwarzkohle wird je nach der angewandten Temperatur erhalten und zwar entsteht erstere (mit etwa 70—72 % Kohlenstoff) bei ungefähr  $300^{\circ}$ , letztere (mit ca. 75—85 % Kohlenstoff) bei  $350^{\circ}$ . Von diesen beiden Sorten findet die Rotkohle nur für die Darstellung gröberer Pulversorten Anwendung.

**Erkl. 80.** Das Körnen des Pulvers geschieht aus dem Grunde, weil das letztere in feiner, mehliger Form Feuchtigkeit anziehen und alsdann zusammenbacken würde, ausserdem bei einem etwaigen Transporte nur zu leicht entmischt würde, indem die drei Bestandteile ihren spezifischen Gewichten entsprechend sich trennen und gesondert ablagern würden. Aber auch die Grösse und Form des Pulverkorns ist von nicht zu unterschätzender Bedeutung. So brennt grosskörniges Pulver langsamer als feinkörniges, beide aber schneller als rundes, weil die Ecken der Körner leichter entzündet werden, als die glatten Oberflächen des rundkörnigen Pulvers.

solcher besteht in den meisten Fällen aus je  $1\frac{1}{2}$  Kilo Kohle und Schwefel nebst  $7\frac{1}{2}$  Kilo Salpeter. In noch feuchter Form werden die Pulversätze alsdann mittels Stampfwerke zu Kuchen ausgepresst oder gedichtet, an der Luft etwas getrocknet und mittels Siebapparate, in denen sich Scheiben von hartem Holz bewegen, gekörnt<sup>1)</sup>. Die hierbei entstehenden Körner von verschiedener Grösse werden sortiert und getrennt im Freien oder in geheizten Räumen getrocknet. In sehr vielen Fabriken wird die Masse vorher noch geglättet oder poliert und zwar in horizontalen Roll- oder Polierfässern, welche sich mit mässiger Geschwindigkeit um ihre Längsachse bewegen. Durch diese anhaltende Bewegung verlieren die Körner ihre Unebenheiten d. h. sie werden glatt; gleichzeitig werden dieselben aber auch dichter. Nach dem darauffolgenden Trocknen wird das Pulver in schräg aufgehängten Zwillichsäcken, die durch besondere Vorrichtungen anhaltend in schüttelnde Bewegung versetzt werden, ausgestäubt; während das staubfreie Pulver in den Säcken zurückbleibt, dringt der Staub allmählich durch die feinen Oeffnungen der Säcke hindurch und kann auf diese Weise bequem entfernt werden.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 80.

**Frage 34.** Welche Eigenschaften soll ein gutes Schiesspulver besitzen und welcher chemische Prozess verläuft beim Verbrennen desselben?

**Erkl. 81.** Die Wirkung des Schiesspulvers<sup>1)</sup> beruht darauf, dass es bei seiner Entzündung äusserst rasch eine grosse Menge gasförmiger Produkte liefert, welche — namentlich auch infolge der Verbrennungswärme — ein sehr bedeutendes Volumen einnehmen. Findet nun die Entzündung des Pulvers in einem kleinen, abgeschlossenen Raume statt, so üben naturgemäss die Gase einen starken Druck auf die umschliessenden Wände aus und sprengen eventuell die sie umschliessenden Massen auseinander. Hierauf beruht die Anwendung des Schiess-

**Antwort.** Die Zusammensetzung der verschiedenen Pulversorten ist nicht die gleiche, doch kommen alle dem Verhältnisse von 1 Molekul Kaliumnitrat auf 1 Atom Schwefel und 3 Atome Kohle ziemlich nahe. Ein brauchbares<sup>1)</sup>, gut wirkendes Pulver soll ferner schieferfarbig d. h. blaugrauschwarz, nicht bläulichschwarz sein, wie es bei einem zu grossen Gehalt an Kohlenstoff der Fall ist, oder tief-schwarz, was auf vorhandene Feuchtigkeit deutet. Ferner dürfen auf der Oberfläche der Körner keine schimmernde Punkte sich befinden, welche von auswitterndem Salpeter herrührend auf eine

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 85.


<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 81 und 82.

**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

**Bemerkt sei hier nur:**

- 1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.**
- 2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.**
- 3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.**
- 4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem Abonnementspreise von 25 Pfg. pro Heft**
- 5). Die Reihenfolge der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.**
- 6). Das Werk enthält Alles, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.**
- 7). Das Werk ist ein praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch für Lehrer und Examinatoren, das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch für Fachleute und Techniker jeder Art.**
- 8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.**

---

 **Das vollständige**

## **Inhaltsverzeichnis** **der bis jetzt erschienenen Hefte**

**kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.**

---

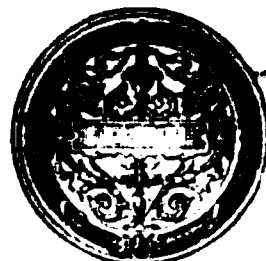
**Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.**



**695. Heft.**

**Preis  
des Heftes  
25 Pf.**

**Chemie**  
und chemische Technologie.  
Forts. v. Heft 694. — Seite 33—48.  
Mit 1 Figur.



# **Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung**

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —  
mit  
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten  
erläutert durch

**viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,**  
aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.  
zum einzig richtigen und erfolgreichen  
Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung  
der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse  
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

## **Chemie und chem. Technologie**

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 694. — Seite 33—48. Mit 1 Figur.

### **Inhalt:**

Ueber das Schiesspulver. — Ueber die Verbindungen des Kaliums mit Kohlenstoff. — Ueber das Acetylenkalium im allgemeinen. — Ueber die Verbindungen des Kaliums mit Kohlenstoff und Sauerstoff. — Ueber das neutrale oder gesättigte kohlensaure Kalium im allgemeinen. — Ueber das saure oder halbgesättigte kohlensaure Kalium im allgemeinen. — Ueber die Verbindungen des Kaliums mit den Halogenen, über die Kaliumsalze der Halogenwasserstoffsäuren oder die Haloidsalze des Kaliums. — Ueber das Chlorkalium oder Kaliumchlorid im allgemeinen. — Ueber das Bromkalium oder Kaliumbromid im allgemeinen. — Ueber das Jodkalium oder Kaliumjodid im allgemeinen.

Stuttgart 1890.

Verlag von Julius Maier.



# PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25  $\mathfrak{S}$  pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglich gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen, etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teiles der mathematischen Disziplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit übrig bleibt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehalten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schul-Unterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapitale lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

**Stuttgart.**

**Die Verlagshandlung.**



pulvers als Sprengmittel in Bergwerken, Steinbrüchen etc. Bei einem mit Pulver und Kugel geladenen Gewehre wird letztere fortgetrieben und derselben eine bestimmte Geschwindigkeit in der Richtung des Gewehrlaufes erteilt. Von der grössten Wichtigkeit ist nun die Ermittlung der treibenden Kraft, der Energie, des Pulvers. Wenn auch durch eine möglichst genaue chemische Analyse unter Berücksichtigung der Beschaffenheit der benutzten Materialien und der äusseren Eigenschaften des Pulvers, wie Korngrösse, Form, Glätte und Dichtigkeit mit ziemlicher Sicherheit auf die treibende Kraft geschlossen werden kann, so zieht man dieser immerhin komplizierten Methode, die direkte Bestimmung der Kraft der Pulvergase auf rein mechanischem Wege, vor. Dieselbe wird entweder durch die sog. Mörserprobe, Stangenprobe, oder mit Hilfe einer Kombination von ballistischem und Flintenpendel vorgenommen. Man bringt eine abgewogene Menge Pulver in einen unter 45° geneigten Mörser, setzt auf ersteres eine Kugel von bekanntem Gewicht, feuert ab und zieht die Entfernung, bis zu welcher die Kugel geworfen wird, in Rechnung (Mörserprobe). Bei der namentlich in Oesterreich benutzten Stangenprobe wird durch Abfeuern eines senkrecht gerichteten Mörsers ein bestimmtes Gewicht emporgehoben und aus der von letzterem erreichten Höhe die Kraft des Pulvers bestimmt. Oder man schiesst drittens aus einem horizontal an einem Pendel aufgehängten Gewehre gegen die im Schwerpunkt eines zweiten Pendels befestigte Bleihülse und notiert die Winkel, um welche letzteres, das sog. ballistische Pendel, und ersteres, das Flintenpendel, aus der senkrechten Richtung entfernt wurden. Aus beiden Grössen lässt sich mathematisch die treibende Kraft des Pulvers berechnen.

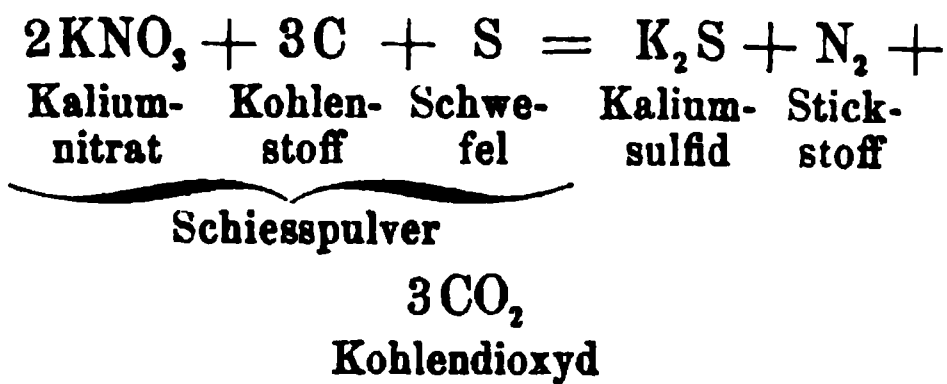
**Erkl. 82.** Wichtig ist es ferner, die Tragweite eines Gewehres d. h. ebenfalls die relative Triebkraft des betreffenden Pulvers zu ermitteln. Dies geschieht in einfacher Weise durch Abfeuern der zu prüfenden Schusswaffe in möglichst genau senkrechter Richtung und Beobachten der Zeit, welche vom Augenblicke des Abdrückens bis zur Rückkehr der Kugel auf die Erde verflossen ist. Derartige Versuche werden zweckmässig auf glatten Schneeflächen ausgeführt.

**Erkl. 83.** Schon *Gay-Lussac* und *Chevreul* gaben an, dass ausser Stickstoff und Kohlendioxyd bei der Verbrennung von Pulver auch Kohlenmonoxyd entsteht und der Rückstand ausser dem Kaliummonosulfid andere höhere Sulfide, ferner Kaliumsulfat und -karbonat enthalte. *Bunsen* und *Schickoff* untersuchten eingehend die Verbrennungsprodukte, indem sie in einem luftleeren Raume bestimmte Gewichtsmengen Pulver zur Entzündung brachten. Sie fanden,

Stoffen, Chemie. II.

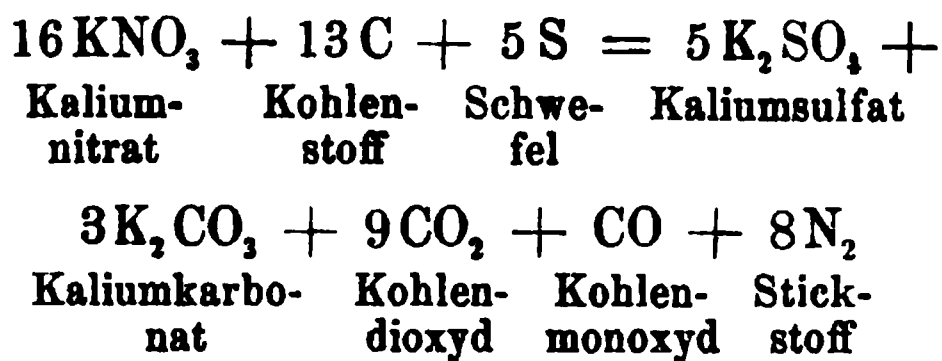
nicht sorgfältige Mischung der Bestandteile schliessen lassen. Eine kleine Pulvermenge, auf Papier angezündet, soll mit gerade aufsteigendem Rauche schnell verbrennen, das Papier nicht entflammen, nicht stark sengen und nur wenig Rückstand hinterlassen. Bleibt ein solcher in erheblicher Menge und von tiefschwarzer Farbe zurück, so war zu viel Kohle angewandt, während stark gelbe Streifen einen zu hohen Schwefelgehalt andeuten.

Entsprechend den ungefähren Mischungsverhältnissen der drei Bestandteile des Schiesspulvers nahm man lange Zeit an, dass bei der Entzündung des Pulvers sich folgende chemische Umsetzung vollzieht:



Durch die sorgfältigsten Untersuchungen<sup>1)</sup> der bei Pulverentzündungen auftretenden gasförmigen und festen Verbrennungsprodukte hat unter anderem *Debus* erkannt, dass die Reaktion weit komplizierter ist und dabei nacheinander hauptsächlich zwei chemische Prozesse verlaufen:

1). ein Oxydationsprozess, welcher zur Bildung von schwefelsaurem Kalium, kohlensaurem Kalium, Kohlendi- und -monoxyd sowie Stickstoff führt und der Gleichung:

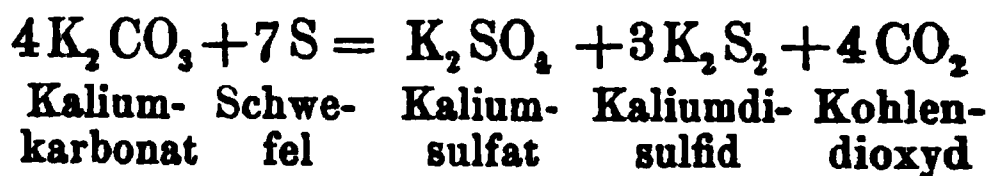


entspricht;

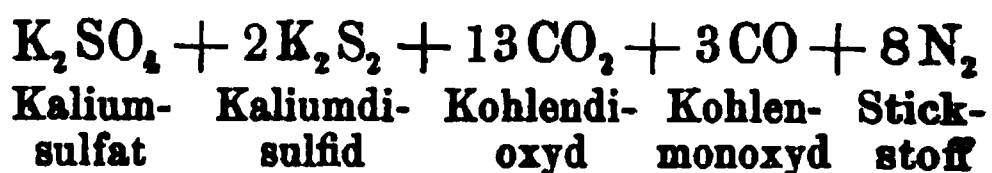
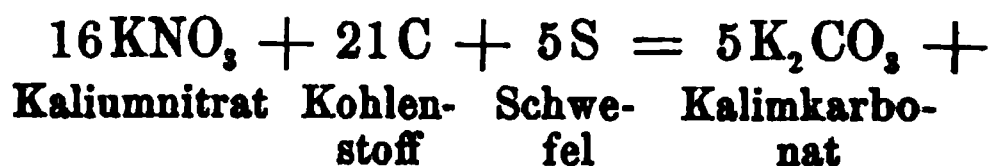
2). ein Reduktionsprozess, bei welchem der nicht verbrannte Kohlenstoff auf das zunächst entstandene Kaliumsulfat, und freier Schwefel auf das vorher gebildete Kaliumkarbonat in der Weise einwirken, dass nach den zwei Gleichungen:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 83.

dass auch Thiosulfat gebildet wird. Weitere Forschungen lehrten, dass nach dem jeweiligen Drucke, unter dem die Gase sich bilden, auch die Verbrennungsprodukte verschieden sind, dass das Volumen der aus 1 g Pulver gebildeten permanenten Gase, reduziert auf 0° und 760 mm Druck, 280 ccm oder das 280fache vom Volumen des angewandten Pulvers ausmacht und dass der Druck, wenn die gasförmigen Produkte den Raum, in welchem sie sich entwickeln, völlig ausfüllen, bis gegen 6400 Atmosphären beträgt.



einerseits neben Kaliumdisulfid und Kaliumkarbonat Kohlenmonoxyd, andererseits Kaliumsulfat und Kohlendioxyd entstehen. Berücksichtigt man diese beiden Reaktionen, so würde sich die Gleichung als Ausdruck für den beim Verbrennen von Pulver stattfindenden chemischen Prozess folgendermassen gestalten:



**Frage 35.** Was ist in geschichtlicher Hinsicht vom Schiesspulver anzuführen?

**Erkl. 84.** Das chinesische Feuer, welches durch *Callinicus* nach Konstantinopel gebracht wurde, war ein bereits von den Sarazenen zum Schrecken der Kreuzfahrer benutztes, aus Schwefel, Kohle, Salpeter bestehendes und in Raketenform angewandtes Zündmittel. Die erste Verwendung derartiger Mischungen zum Vorwärtsbewegen von Geschossen (1323) wird den Arabern zugeschrieben; wirklicher Kanonen bedienten sich indessen zuerst die Engländer in der Schlacht bei Crecy 1346.

**Erkl. 85.** Die erste richtige Erklärung von der Wirkungsweise des Schiesspulvers gab im 17. Jahrhundert *van Helmont*.

**Erkl. 86.** Während es nach physikalischen Grundgesetzen ausgeschlossen ist, ein knallfreies Pulver darzustellen, sind die in letzterer Zeit zahlreich angestellten Versuche betreffs Gewinnung eines rauchfreien Pulvers zum Teil erfolgreich gewesen. Ueber die Zusammensetzung solcher Pulversorten ist jedoch nichts sicheres bekannt, doch scheinen dieselben hauptsächlich eine in besonderer Weise präparierte Schiessbaumwolle zu enthalten<sup>1)</sup>.

**Antwort.** Es ist ziemlich sicher erwiesen, dass in den ältesten Zeiten bereits schiesspulverähnliche Mischungen von den Chinesen<sup>1)</sup> benutzt worden sind und von letzteren die Kenntnisse hierüber zu den Arabern gedrungen sind, welche ihrerseits dieselben auf ihren Eroberungszügen nach Europa brachten. Zunächst handelte es sich nur um Feuerwerksgegenstände und Zündstoffe, denn erst im 14. Jahrhundert kamen Schusswaffen in Gebrauch. Für diese wurden die Materialien: Kohle, Schwefel und Salpeter anfänglich in grobem Zustande verwandt, bis man entdeckte, dass eine weit stärkere Wirkung durch innige Mischung der Bestandteile, sowie durch das Körnen der Masse erreicht würde, was erst seit dem Ende des 16. Jahrhunderts allgemein geschah<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 84.

<sup>2)</sup> „ „ 85 und 86.

<sup>1)</sup> Siehe im I. Bd. Seite 815 unter 254.

## 7). Ueber die Verbindungen des Kaliums mit Kohlenstoff.

**Frage 36.** Was ist über die Verbindbarkeit des Kaliums mit Kohlenstoff zu bemerken?

**Antwort.** Mit Kohlenstoff allein vermag sich das Kalium bei Glühhitze nur in einem Verhältnis und zwar zu der Verbindung:

Acetylenkalium =  $C_2K_2$   
zu vereinigen.

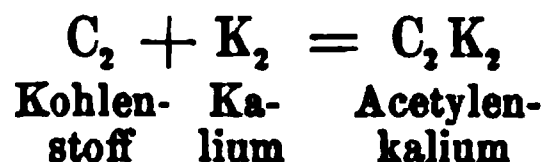
### Ueber das Acetylenkalium im allgemeinen.

Formel =  $C_2K_2$ . Molekulargewicht = 102.

**Frage 37.** Was ist von dem Acetylenkalium erwähnenswert?

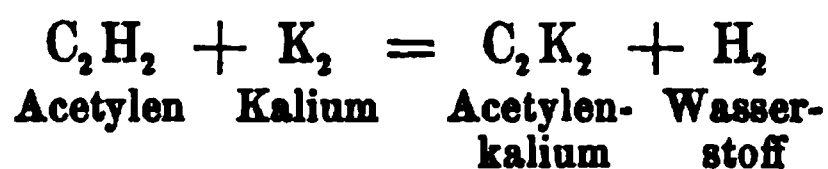
**Antwort.** Das Acetylenkalium entsteht:

1) wenn Kohle mit metallischem Kalium bis zum Siedepunkte des letzteren erhitzt wird:



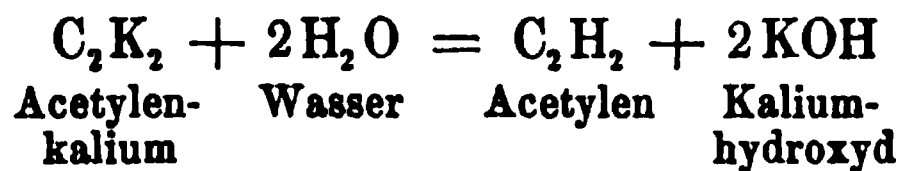
und

2) beim Erwärmen von Kalium in Acetylengas<sup>1)</sup>. Nach der Gleichung:



verdrängt in letzterem Falle das metallische Kalium den Wasserstoff des Acetylens und verbindet sich mit Kohlenstoff.

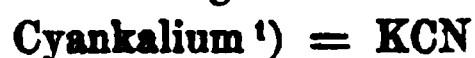
Das Acetylenkalium bildet eine schwarze, kohleähnliche Masse, welche von Wasser unter Rückbildung von Acetylen zersetzt wird:



Im übrigen ist diese Kohlenstoffkaliumverbindung nur wenig untersucht und besitzt bei weitem nicht die Wichtigkeit, wie diejenigen Verbindungen, welche ausser Kalium und Kohlenstoff noch gewisse andere Elemente enthalten<sup>2)</sup>.

**Erkl. 87.** Von besonderer Wichtigkeit sind:

1) die aus Kalium, Kohlenstoff und Stickstoff bestehende Verbindung:



nebst den Doppelverbindungen derselben:



2) die zwei Verbindungen des Kaliums mit Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff bezw. Schwefel:



Dieselben werden ausführlicher in demjenigen Lehrbuch der *Kleyerschen* Encyklopädie besprochen, welches die „organische Chemie“ behandelt.

<sup>1)</sup> Siehe Bd. I Erkl. 977.

<sup>1)</sup> Siehe Bd. I Seite 305.

<sup>2)</sup> „ Erkl. 87.

## 8). Ueber die Verbindungen des Kaliums mit Kohlenstoff und Sauerstoff.

**Frage 38.** Welches sind die wesentlichsten Verbindungen des Kaliums mit Kohlenstoff und Sauerstoff?

**Erkl. 88.** Eine wissenschaftlich interessante Verbindung des Kaliums mit Kohlenstoff und Sauerstoff ist das Kohlenoxydkalium =  $\text{KCO}$ . Dasselbe bildet den Hauptbestandteil der schwarzen, leicht zersetzlichen Masse, welche bei der Gewinnung des Kaliums auftritt und unter Umständen Veranlassung zu äusserst heftigen Explosionen gibt (siehe Erkl. 23 auf Seite 10). Es wird rein erhalten, wenn man Kalium in einem Strome von Kohlenoxydgas auf  $80^\circ$  erhitzt, als mattgraue, kristallinische Masse, welche noch weiter Kohlenoxydgas aufnimmt und sich dann rot färbt.

**Antwort.** Von Wichtigkeit <sup>1)</sup> sind die beiden Kaliumverbindungen, welche man als Salze der hypothetischen Kohlensäure  $\text{H}_2\text{CO}_3$  auffasst:

- a). Neutrales oder gesättigtes, kohlen-saures Kalium . . . =  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  
und  
b). Saures oder halbgesättigtes kohlen-saures Kalium . . . =  $\text{KHCO}_3$ .

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 88.

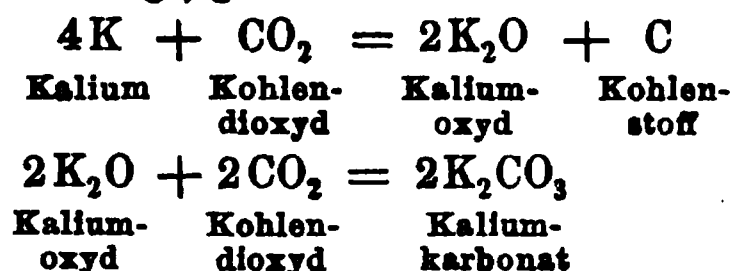
### a). Ueber das neutrale oder gesättigte kohlen-saure Kalium im allgemeinen.

Formel =  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Molekulargewicht = 138.

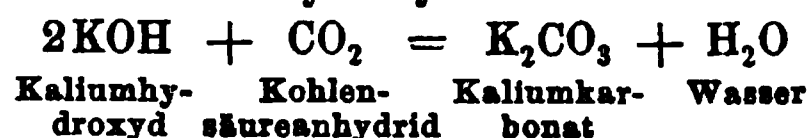
**Frage 39.** Wie gewinnt man das gesättigte kohlen-saure Kalium?

**Erkl. 89.** In der Natur findet sich das kohlen-saure Kalium in grösseren Mengen nicht, obwohl es bei verschiedenen natürlichen Prozessen, z. B. der Zersetzung des Feldspats (s. Erkl. 19) resp. feldspatführender Mineralien, entsteht. Dies ist auch nicht anders zu erwarten, da es an der Luft äusserst zerfliesslich ist und seine wässerigen Lösungen von Säuren, die sich fast überall in der Natur finden, sofort zersetzt werden.

**Erkl. 90.** Wie bereits angegeben <sup>1)</sup>, entsteht Kaliumkarbonat auch nach folgenden, nur theoretisch wichtigen Methoden, nämlich beim Ueberleiten von Kohlendioxyd über glühendes Kalium, wobei letzteres zunächst in Kaliumoxyd übergeführt wird, welches sich mit dem überschüssigen Kohlensäureanhydrid sofort zu Kaliumkarbonat vereinigt, gemäss den beiden Gleichungen:



und bei der Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf Kaliumhydroxyd:

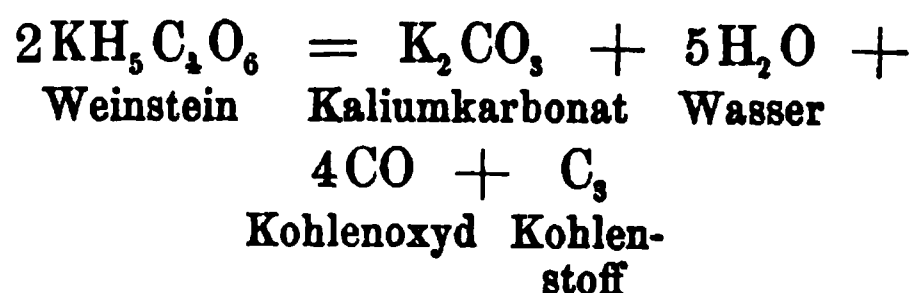


<sup>1)</sup> Siehe Bd. I Erkl. 969 und Experiment 167.

**Antwort.** Das neutrale oder gesättigte kohlen-saure Kalium, kurz Kaliumkarbonat oder Pottasche genannt <sup>1)</sup>, wird erhalten <sup>2)</sup>:

1). wenn Kaliumsalze organischer, stickstofffreier <sup>3)</sup> Säuren zum Glühen erhitzt werden. Dabei zersetzen sich dieselben unter Abscheidung von Kohle („Verkohlung“), während das Kalium unter Sauerstoffaufnahme zunächst in Kaliumoxyd =  $\text{K}_2\text{O}$  übergeführt wird, sofort aber mit dem durch Oxydation eines Teils des Kohlenstoffs entstehenden Kohlendioxyd sich zu Kaliumkarbonat vereinigt.

Bei der Verkohlung von Weinstein oder saurem weinsaurem Kalium verläuft dieser Prozess nach folgender Gleichung:



2). aus salpetersaurem Kalium durch

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 89.

<sup>2)</sup> „ „ 90.

<sup>3)</sup> „ die Erkl. 91 und 92.

**Erkl. 91.** Wenn man zur Darstellung des Kaliumkarbonats Salze organischer, stickstoffhaltiger Säuren verwendet, so gewinnt man ein durch das giftige Cyankalium verunreinigtes Produkt, da beim Glühen stickstoffhaltiger, organischer Substanzen bei Gegenwart von Kaliumverbindungen sich nach der Gleichung:

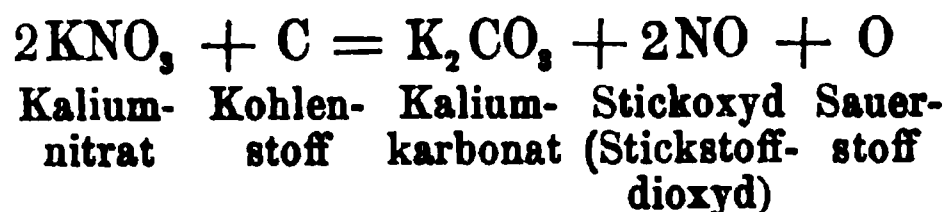


**stets Cyankalium bildet.**

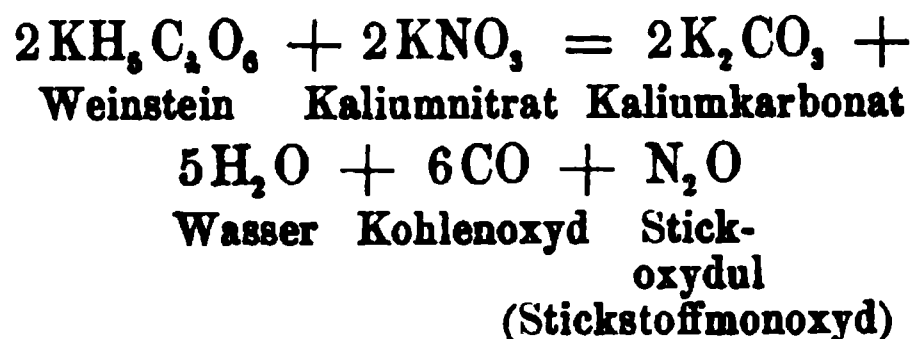
**Erkl. 92.** Da die Kaliumsalze von organischen Säuren einen wesentlichen Bestandteil aller Landpflanzen<sup>1)</sup> ausmachen, so ist es erklärlich, dass auch die beim Verbrennen dieser Pflanzen entstehende Asche kohlen-saures Kalium in ziemlich beträchtlichen Mengen enthält und letzteres auf diese Weise auch technisch gewonnen werden kann. Man braucht die Asche nur mit heissem Wasser auszulaugen, die so gewonnene Lauge zu verdampfen und den Rückstand zu glühen. Alsdann resultiert die sog. „gebrannte oder calcinierte Pottasche“. Behandelt man letztere mit wenig Wasser, so geht nur das leicht lösliche Kaliumkarbonat in Lösung, welches durch wiederholtes Verdampfen der Lösung und Auflösen des Rückstandes schliesslich völlig rein gewonnen wird. Auf die in früheren Zeiten bei diesem Verfahren angewandten eisernen Töpfe, an deren Stelle jetzt meist flache Pfannen benutzt werden, ist auch die Bezeichnung „Pottasche“ (von Pott = niederdeutsche Bezeichnung für Topf und Asche) zurückzuführen. Diese Darstellungsweise des als „gereinigte Pottasche“ oder „Kali carbonicum depuratum“ in den Handel gebrachten Produktes aus der Asche von Landpflanzen bildete früher in holzreichen Ländern (Ungarn, Russland und besonders Amerika) einen ausgedehnten Zweig der chemischen Technik. Heute, wo das kohlen-saure Kalium zum grössten Teile durch das weit billigere Natriumsalz ersetzt wird, wo ausserdem die mächtigen Chlorkalilager von Stassfurt uns ein äusserst billiges Ausgangsmaterial für die Pottaschegewinnung liefern, hat diese Methode bedeutend an Wichtigkeit verloren.

**Erkl. 93.** Die Gewinnung von Pottasche aus Wollschweiss, welche wir den Arbeiten von *Maumené* und *Rogelet* an erster Stelle verdanken und die in den französischen und belgischen Wollindustrialbezirken bereits erfolgreich betrieben wird, ist erst seit dem Jahre 1860 im Gebrauche. Wenn man aber berücksichtigt, dass auf verhältnismässig einfache Weise aus 100 k Wolle 4 bis 8 k rohe Pottasche von ca. 80% Kaliumkarbonat gewonnen werden können, dass ferner nach der Statistik in England allein im Jahre 1884 173 Millionen Kilo Schafwolle verarbeitet sind, wobei aus deren Waschwassern

Glühen mit Kohle oder solchen Substanzen, die leicht Kohlenstoff abgeben. Im ersteren Falle entstehen nach der Gleichung:



neben Kaliumkarbonat, Stickoxyd und Sauerstoff; wendet man solche Substanzen an, welche sich beim Erhitzen unter Abscheidung von Kohle leicht zersetzen, wie Weinstein, so findet Bildung von Kaliumkarbonat nach der folgenden Gleichung statt:



3). aus dem sog. „Wollschweisse“<sup>1)</sup> der Schafe, welcher von diesen Tieren ausgesondert wird und fest an den Wollhaaren klebt. Derselbe besteht hauptsächlich aus Kaliumsalzen der Oel- und Stearinsäure und bildet einen wesentlichen Bestandteil der Waschwasser, welche beim Reinigen der geschorenen Wolle oder der Pelze („Pelzwäsche“) durch Auslaugen mit Wasser gewonnen werden. Der beim Eindampfen jener Waschwasser erhaltene Rückstand besteht vorwiegend aus organischen Kaliumsalzen und zersetzt sich beim Glühen in analoger Weise wie der Weinstein. Durch Behandeln des Glührückstandes mit Wasser etc. lässt sich dann mehr oder weniger reines Kaliumkarbonat gewinnen.

4). Aus der sog. Schlempekohle<sup>2)</sup> von der Rübenmelasse, d. h. der Mutterlauge, welche nach Abscheidung des grössten Theils des Zuckers hinterbleibt und reich an Alkalisalzen organischer Säuren ist; nach weiterer Entfernung des in der Melasse noch befindlichen Zuckers durch Gährung, d. i. Ueberführung desselben in Alkohol, welcher durch Abdestillieren

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 93.

2) „ „ 94.

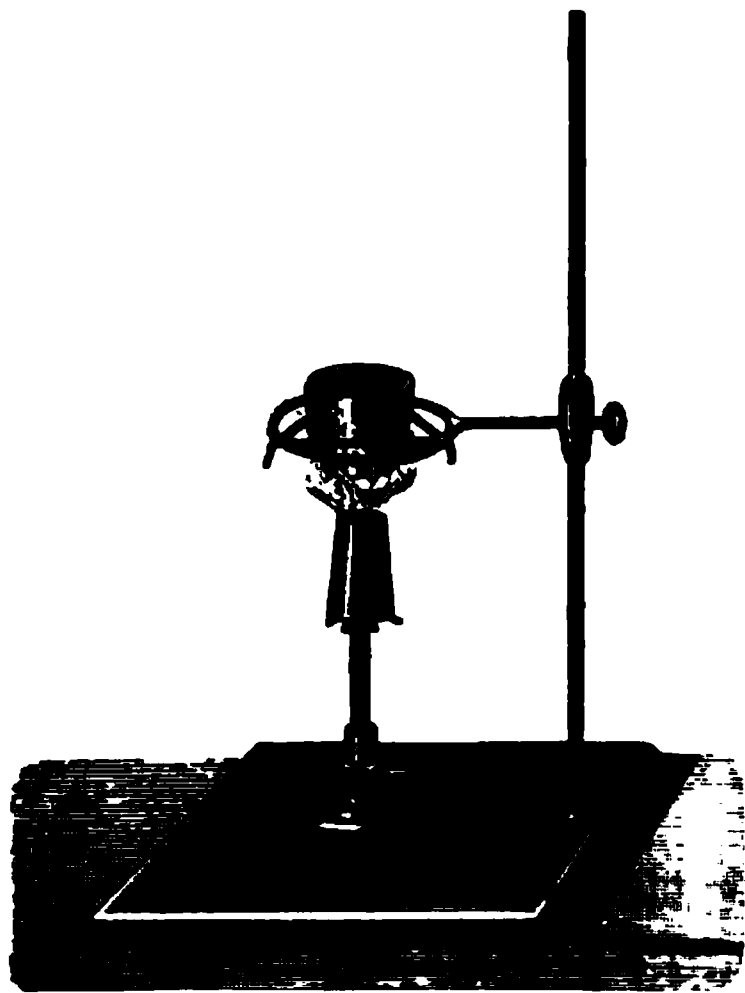
<sup>4)</sup> Siehe Antwort auf Frage 7.





**Frage 40.** Wie kann man die Bildung von kohlensaurem Kalium experimentell veranschaulichen?

Figur 3.



**Antwort. Experiment 1.** a). Bildung beim Glühen der Kaliumsalze organischer Säuren: Man schüttet etwas gepulverten Weinstein in ein trockenes und horizontal gehaltenes Reagenrohr und erhitzt letzteres in einer Spiritus- oder Gasflamme zum Glühen. Der Weinstein verkohlt dann unter Entwicklung teeriger Dämpfe. Laugt man nun den Rückstand mit etwas warmem Wasser aus und filtriert hierauf die Lösung, so erhält man eine Flüssigkeit, welche alkalisch reagiert und auf Zusatz von Säuren unter starkem Aufbrausen Kohlendioxyd entweichen lässt.

**Experiment 2.** Bildung beim Verpuffen von salpetersaurem Kalium mit Weinstein. Man trägt in einen zum Glühen erhitzten Porzellan- oder Platintiegel (siehe Figur 3) in kleinen Portionen ein Gemisch von 3 Teilen Weinsteinpulver und 1 Teil fein zerriebenem Kalisalpeter ein und zieht nach dem Erkalten die entstandene schwarze Masse mit Wasser aus. Die so gewonnene Lösung reagiert ebenfalls alkalisch und braust beim Versetzen mit Säure auf.

In beiden Fällen lässt sich das gebildete Kaliumkarbonat durch Wasser in Lösung bringen und vermöge obiger Eigenschaften erkennen.

**Frage 41.** Welche chemischen Eigenschaften besitzt das kohlensaure Kalium?

**Erkl. 97.** Das gesättigte kohlensaure Kalium führt noch folgende Bezeichnungen: „Kohlensaures Kalium“, „Kaliumkarbonat“, „basisch kohlensaures Kalium“, „Alkali vegetabile fixum“, „Pottasche“ u. s. w.

**Erkl. 98.** 100 Teile Wasser lösen nach *Moulier* bei gewöhnlicher Temperatur 112 Teile, bei 100° 156 Teile und bei 135° gar 205 Teile Kaliumkarbonat. Die Lösung des letzteren in Wasser findet stets unter Wärmeentwicklung statt.

**Erkl. 99.** Zolllange Kristalle des anderthalb gewässerten, kohlensauren Kaliums =  $K_2CO_3 + 1\frac{1}{2} H_2O$  lassen sich schnell gewinnen, wenn man eine konzentrierte, wässrige Pottaschelösung vorsichtig mit Kalilauge versetzt.

**Antwort.** Das gesättigte kohlensaure Kalium <sup>1)</sup> =  $K_2CO_3$  existiert als „wasserfreies“ und „wasserhaltiges“ Salz. Das wasserfreie Kaliumkarbonat =  $K_2CO_3$ , welches beim Eindampfen wässriger Pottaschelösungen bis zur Trockne hinterbleibt, bildet ein weisses, körniges Pulver vom spezif. Gewichte 2,264 und dem Schmelzpunkte 830° C. An der Luft zerfliesst es, in Wasser, besonders warmem, ist es sehr leicht löslich <sup>2)</sup>, in Alkohol dagegen unlöslich.

Das wasserhaltige, kohlensaure Kalium =  $K_2CO_3 + 1\frac{1}{2} H_2O$ , welches beim Eindampfen nicht allzu konzentrierter, wässriger Lösungen des Salzes gewonnen wird, kristallisiert in langen, glasglänzenden, monoklinen Säulen <sup>3)</sup>, welche beim Erwärmen auf 100° unter Abgabe von

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 97.

<sup>2)</sup> „ „ 98.

<sup>3)</sup> „ „ 99.



**Erkl. 100.** Das wasserfreie und das wasserhaltige Kaliumkarbonat zerfließen beim Aufbewahren an der Luft zu einer öligen Flüssigkeit, d. i. einer Auflösung von kohlensaurem Kalium in Wasser. — Dieses zerflossene Kaliumkarbonat wurde früher als *Oleum Tartari per deliquium* in der Medizin verwandt.

**Erkl. 101.** Von der stark basischen Reaktion, welche das Kaliumkarbonat besonders in seinen Lösungen zeigt, rührt auch die ältere Bezeichnungsweise desselben: „basisch kohlensaures Kalium“ her.

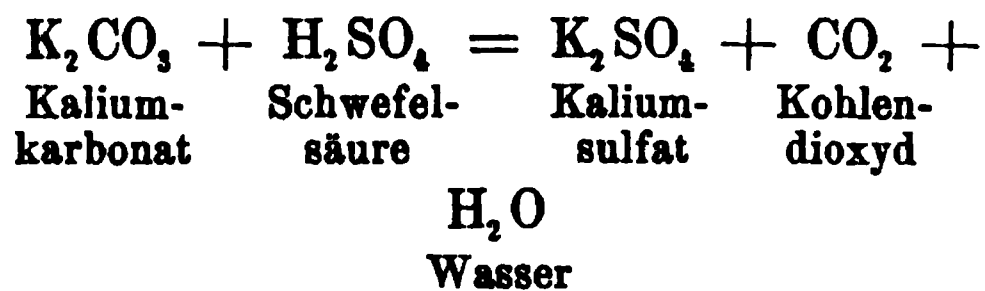
**Erkl. 102.** Das Kaliumkarbonat wird auch noch wie folgt bezeichnet: „Einfach- oder basisch kohlensaures Kalium“; „kohlensäuerliches Kalium“; „kohlensaures Kaliumoxyd“; „normales kohlensaures Kalium“ und „Weinsteinsalz“ — In fremden Sprachen führt das gereinigte Kaliumkarbonat unter anderen die Namen: lateinisch = *Kalium carbonicum depuratum*, *Kalium carbonicum e Tartaro*, *Kalium subcarbonicum*, *Cineres clavellati*, *Carbonas Kalicus*, *Carbonas lixiviae*, *Alkali vegetabile aëratum*; englisch = *Sub-Carbonate of Potash*, *Carbonate of Potash*; französisch = *Carbonate neutre de Potasse*; russisch = *Uglekisloi Kali* etc.

Als rohe Pottasche des Handels wird das Kaliumkarbonat genannt: lateinisch = *Kalium carbonicum crudum*; englisch = *Potash*, *Pearlash*; französisch = *Potasse du commerce*, *Potasse impure*; dänisch = *Potasse*; spanisch = *Potasa*; holländisch = *Potasch*; italienisch = *Potassa di cenere*; russisch = *Potash*; schwedisch = *Potasska*; bengalisch = *Ihar kenemuk*; im Tamil = *Mara ooppoo*.

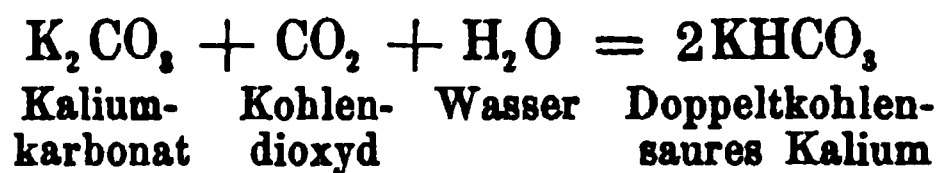
$\frac{1}{2}$  Molekul Wasser verwitern und bei  $130^{\circ}$  auch den Rest des Wassers verlieren <sup>1)</sup>).

In wässriger Lösung besitzt das kohlensaure Kalium stark alkalische Reaktion <sup>2)</sup>, laugenartigen Geschmack, aber keine ätzenden Eigenschaften.

Mit Säuren wird das Kaliumkarbonat unter Aufbrausen in Folge des Entweichens von Kohlendioxyd zersetzt und dabei in das Kaliumsalz der Säure verwandelt:



Wird durch wässrige Pottaschelösungen Kohlendioxyd geleitet, so findet Absorption des letzteren statt, unter gleichzeitiger Bildung von sog. doppelt kohlensaurem Kalium =  $\text{KHCO}_3$ , entsprechend der Gleichung:



Mit Calciumhydrat setzt sich das Kaliumkarbonat <sup>3)</sup> in Kaliumhydrat und Calciumkarbonat um <sup>4)</sup>).

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 100.

<sup>2)</sup> „ „ 101.

<sup>3)</sup> „ „ 102.

<sup>4)</sup> „ Antwort der Frage 20 unter 2.

**Frage 42.** Welche Verwendung findet hauptsächlich das kohlensaure Kalium?

**Erkl. 103.** Seifen, speziell die weichen Kali- oder Schmierseifen, entstehen beim Verseifen der Fette mit Kalilauge oder Pottasche und sind hinsichtlich ihrer Zusammensetzung Kalisalze der höheren Fettsäuren, hauptsächlich Stearin- und Palmitinsäure.

**Erkl. 104.** Unter „Glas“ versteht man kurz die durch Zusammenschmelzen von Silikaten der Erdmetalle, besonders des Calciums, mit Silikaten des Kaliums oder Natriums gewonnene amorphe, durchsichtige, schmelzbare Masse.

**Erkl. 105.** Bei genauen analytischen Arbeiten darf nur absolut reines Kaliumkarbonat verwandt werden, wie es aus organischen Kaliumsalzen,

**Antwort.** Obwohl jetzt vielfach an Stelle des Kaliumkarbonats das weit billigere Natriumsalz verwandt wird, so findet ersteres dennoch eine ziemlich mannigfaltige Anwendung, ja für gewisse Fabrikationszweige ist es unentbehrlich und kann durch Soda nicht ersetzt werden. So dient es unter anderem zur Darstellung zahlreicher Kaliumpräparate, zur Bereitung von Seifen <sup>1)</sup>, in der Färberei und Bleicherei, in der Töpferei zu manchen Glasuren, zur Gewinnung des Blutlaugensalzes und besonders zur Herstellung

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 103.

z. B. dem Weinstein, durch Verkohlung gewonnen wird. Auch dürfen dann beim Glühen nur silberne Schalen benutzt werden, weil andernfalls, z. B. bei Benutzung irdener Gefässe, das kohlen-saure Kalium durch Kieselsäure, Thonerde etc. verunreinigt würde. Derartig gewonnenes reines, kohlensaures Kalium kommt in den Handel als „Kali carbonicum purum e Tartaro“.

**Erkl. 106.** Auf seiner bedeutenden Hygro-skopizität einerseits, anderseits auf seiner völligen Unlöslichkeit in Alkohol beruht die Anwen-dung der Pottasche zur Gewinnung von wasser-freiem Alkohol.

**Frage 43.** Was ist in geschichtlicher Hinsicht von dem Kaliumkarbonat er-wähnenswert?

**Erkl. 107.** *Aristoteles* beschreibt eine Sub-stanz, welche durch Auslaugen von Rohr- und Binsenasche gewonnen wurde und ohne Zweifel hauptsächlich aus Pottasche bestand. *Dioskorides* erwähnt ein ähnliches Produkt, welches beim Brennen von Weinstein erhalten war, hat aber beider Identität nicht erkannt.

Lange Zeit hindurch bezeichnete man das kohlensaure Kalium, Natrium und Ammonium mit dem gemeinschaftlichen Namen: Alkali. Erst seit der Trennung der „ätzenden“ und „milden“ Alkalien, nach eingehender Untersuchung der letzteren und der Entdeckung des metallischen Kaliums wurde die richtige Zusammensetzung der Pottasche erkannt.

von schwer schmelzbarem sog. böhmischen Glase<sup>1)</sup>.

In dem Laboratorium findet es vielfache Anwendung bei analytischen Arbeiten<sup>2)</sup>, zum Entwässern des Alkohols<sup>3)</sup> etc.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 104.

<sup>2)</sup> „ „ 105.

<sup>3)</sup> „ „ 106.

**Antwort.** Schon den Griechen<sup>1)</sup> war die Pottasche bekannt, und von ihnen verbreitete sich die Kenntnis derselben zu den Römern. Wegen der grossen Aehnlichkeit, die zwischen Pottasche und Soda besteht, wurden beide Substanzen nicht scharf getrennt, ja noch *Plinius* bezeichnet geradezu die Pottasche als verunreinigte Soda. Auch den Arabern war die noch im Mittelalter als vegeta-bilisches Alkali bezeichnete Pottasche bekannt, und *Geber* hat zuerst eine ge-naue Vorschrift zur Reingewinnung der-selben aus Weinstein angegeben.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 107.

## b). Ueber das saure oder halbgesättigte kohlensaure Kalium im allgemeinen.

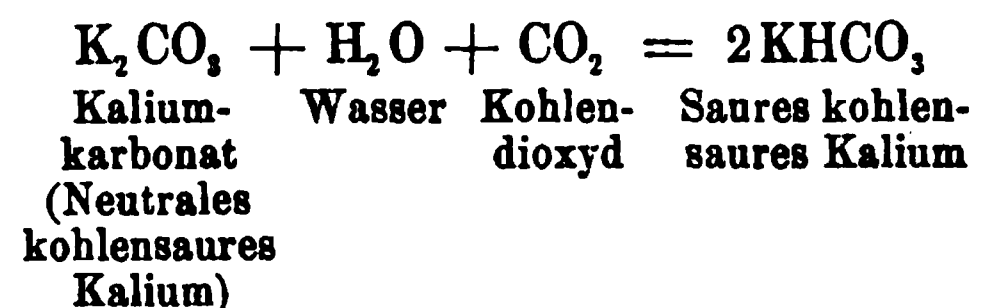
Formel =  $\text{KHCO}_3$ . Molekulargewicht = 100.

**Frage 44.** Wie entsteht das halb-gesättigte kohlensaure Kalium?

**Erkl. 108.** Da beim Einleiten von Kohlen-dioxyd in konzentrierte Pottaschelösung das saure kohlensaure Kalium in kristallisierter Form ausfällt, so muss man ein weites Gasleitungsrohr für die Kohlensäure verwenden oder an dessen Ende einen Trichter befestigen, um so lästige Verstopfungen zu vermeiden.

**Erkl. 109.** Man hat auch versucht, das in Gärkellern befindliche Kohlendioxyd zur Ge-winnung von saurem kohlensaurem Kalium zu verwenden, und zu diesem Zwecke in ersteren flache, mit konzentrierter Pottaschelösung ge-

**Antwort.** Das halbgesättigte oder saure kohlensaure Kalium =  $\text{KHCO}_3$ , entsteht beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine konzentrierte Lösung von 1 Teil Pottasche und 1 Teil Wasser, solange Absorption stattfindet<sup>1)</sup>. Nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 108.

füllte Gefässe aufgestellt. Doch erfordert eine solche Umwandlung bis zu ihrer Beendigung sehr viel Zeit und stellt sich weit weniger rentabel, als die durch direktes Einleiten des Kohlendioxyds in Pottaschelösungen bedingte Darstellung.

geht hierbei das normale Salz unter Aufnahme von je 1 Molekul Kohlendioxyd und Wasser in das saure Salz über<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 109.

**Frage 45.** Was ist von den chemischen Eigenschaften des sauren kohlen-sauren Kaliums erwähnenswert?

**Erkl. 110.** Nachdem erkannt worden war, dass die Basen mit den Säuren in mehreren Verhältnissen sich vereinigen können, gelang es *Cavendish*, das saure kohlen-saure Kalium durch Sättigen einer Pottaschelösung mit Kohlendioxyd darzustellen.

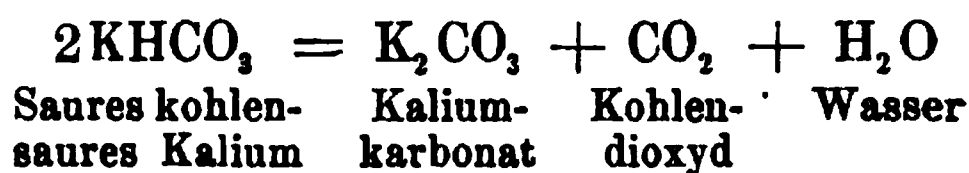
**Erkl. 111.** 100 Teile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur nach *Poggiale* nur 27 Teile saures Salz.

**Erkl. 112.** Während das trockne, saure kohlen-saure Kalium erst bei 110° sich zu zersetzen beginnt, zerfallen wässrige Lösungen desselben schon beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur.

**Erkl. 113.** Auf dem leichten Zerfalle des doppelkohlen-sauren Kaliums in Kaliumkarbonat, Kohlendioxyd und Wasser beruht seine Anwendung behufs Reingewinnung des kohlen-sauren Kaliums.

**Antwort.** Das halbgesättigte, saure kohlen-saure oder doppelkohlen-saure Kalium =  $\text{KHCO}_3$  kristallisiert wasserfrei in grossen, monoklinen Säulen, welche luftbeständig sind, nicht zerfliessen, nur gering alkalischen Geschmack und neutrale Reaktion besitzen<sup>1)</sup>.

Es ist in Wasser weit schwerer löslich als das gesättigte Salz<sup>2)</sup>, beginnt bereits bei 110° sich zu zersetzen<sup>3)</sup> und ist, ohne zu schmelzen, bei ca. 200° vollständig nach der Gleichung:



in Kaliumkarbonat unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Wasser übergeführt<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 110.

<sup>2)</sup> „ „ 111.

<sup>3)</sup> „ „ 112.

<sup>4)</sup> „ „ 113.

**Frage 46.** Welche Verwertung findet das halbgesättigte oder saure kohlen-saure Kalium?

**Erkl. 114.** Das halbgesättigte kohlen-saure Kalium wird auch noch: „Hydriumkaliumkarbonat“, „Zweifach- oder doppelkohlen-saures Kalium“ und „Kaliumbikarbonat“ genannt.

In fremden Sprachen führt es unter anderen die Namen: lateinisch = Kalium bicarbonicum, Kalium carbonicum acidulum, Bicarbonas potassicus; englisch = Bicarbonate of Potash; französisch = Bicarbonate de Potasse, Carbonate de potasse acide ou saturé; russisch = Druch uglekisloi Kali u s. w.

**Antwort.** Das saure kohlen-saure Kalium<sup>1)</sup> [ $\text{KHCO}_3$ ] wird hauptsächlich zur Darstellung von verschiedenen Kaliumpräparaten, als Arzneimittel<sup>2)</sup> und im grossen zur Gewinnung von reinem oder normalem Kaliumkarbonat ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) verwendet.

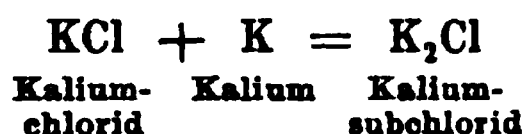
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 114.

<sup>2)</sup> „ „ 1608 Bd. I auf Seite 594.

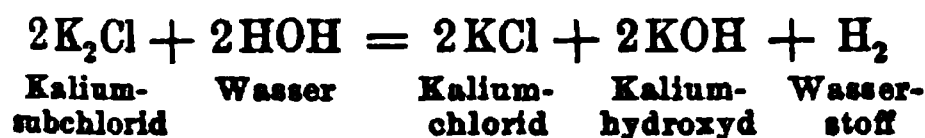
## 9). Ueber die Verbindungen des Kaliums mit den Halogenen, über die Kaliumsalze der Halogenwasserstoffsäuren oder die Haloidsalze des Kaliums.

**Frage 47.** Was ist von den Verbindungen des Kaliums mit den Halogenen oder den Haloidsalzen des Kaliums im allgemeinen zu bemerken?

**Erkl. 115.** Ausser dem Chlorkalium = KCl soll noch ein Kaliumsubchlorid existieren, welches beim Zusammenschmelzen von Kalium mit Chlorkalium im Wasserstoffstrome gemäss der Gleichung:



entstehen soll. Es bildet eine dunkelblaue, nicht näher untersuchte Masse, deren Zusammensetzung aus dem Verhalten gegen Wasser abgeleitet ist. Letzteres zerlegt nämlich das Subchlorid in Kaliumchlorid und Kaliumhydroxyd unter Freiwerden von Wasserstoff im Sinne der Gleichung:



**Antwort.** Das Kalium vermag sich mit den Halogenen zu den folgenden vier Verbindungen<sup>1)</sup> zu vereinigen:

- a). Chlorkalium = KCl
- b). Bromkalium = KBr
- c). Jodkalium = KJ
- d). Fluorkalium = KFl.

Diese Haloidsalze des Kaliums sind sämtlich in Wasser löslich, kristallisieren im regulären System, besitzen einen scharf salzigen Geschmack, schmelzen in der Glühhitze und verflüchtigen sich in noch höherer Temperatur.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 115.

### a). Ueber das Chlorkalium oder Kaliumchlorid im allgemeinen.

Formel = KCl. Molekulargewicht = 74,5.

**Frage 48.** Was ist über das Vorkommen des Kaliumchlorids bemerkenswert?

**Erkl. 116.** Die „Abraumsalze“, deren Bezeichnung darauf zurückzuführen ist, dass dieselben erst (bergmännisch) abgeräumt d. i. beseitigt werden müssen, bevor man zum darunter liegenden Steinsalz gelangen kann, bestehen hauptsächlich aus Carnallit =  $\text{KCl} + \text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  und Kieserit =  $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , welche durch Schichten von fast reinem Kochsalz durchzogen sind und ausserdem noch Tachhydrit =  $\text{CaCl}_2 + 2\text{MgCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ , Boracit =  $2\text{Mg}_3\text{B}_3\text{O}_{15} + \text{MgCl}_2$ , Sylvin = KCl und Kainit =  $\text{MgSO}_4 + \text{MgCl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$  enthalten. Aus ähnlichen Ablagerungen bestehen die Salzlager bei Kalucz in Galizien etc. Da nun bei der Gewinnung des Seesalzes in den sog. Salzgärten, speziell bei der Verarbeitung der Mutterlauge, obigen Abraumsalzen ähnliche Gemische erhalten werden, erscheint auch die Annahme nicht unbegründet, dass jene kolossalen natürlichen Salzlager durch Verdampfen abgetrennter Meeresbecken entstanden sind.

**Antwort.** Das Chlorkalium oder Kaliumchlorid (KCl) findet sich neben Chlornatrium gelöst im Meerwasser und in gewissen Soolwassern, in gewaltigen Mengen als Bestandteil der Stassfurter Abraumsalze<sup>1)</sup>; ausserdem hinterbleibt es beim Einäschern von Land- und Meerespflanzen neben Pottasche bzw. Soda, da es, wenn auch in geringer Menge, an dem Aufbau aller Pflanzen, besonders der Landpflanzen, Teil nimmt.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 116.

**Frage 49.** Wie wird Chlorkalium gewonnen, welche Eigenschaften besitzt und welche Verwendung findet dasselbe?

**Erkl. 117.** Da der Carnallit in Wasser viel löslicher als Steinsalz und Kieserit ist, so enthält die beim Behandeln der Abraums- oder Rohsalze mit wenig Wasser gewonnene Lauge hauptsächlich jenes Doppelsalz, den Carnallit =  $\text{KCl}, \text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ , welchem nur geringe Mengen Kochsalz beigemischt sind. Carnallit besitzt nun die Eigenschaft, von heissem Wasser in leicht lösliches Magnesiumchlorid und schwerer lösliches und daher sich abscheidendes Chlorkalium zerlegt zu werden.

**Erkl. 118.** Es wird von heissem Wasser Chlorkalium leichter als Chlornatrium und von kaltem Wasser umgekehrt Chlornatrium leichter als Chlorkalium aufgenommen.

So lösen 100 Teile Wasser bei:

0° = 29,21	Chlorkalium od.	35,52	Chlornatrium
12 = 34,6	„	35,87	„
14 = 34,9	„	35,91	„
40 = 40,1	„	36,64	„
50 = 42,8	„	36,98	„
60 = 45,5	„	37,35	„
70 = 48,3	„	37,88	„
80 = 51,0	„	38,22	„
90 = 53,8	„	38,87	„
100 = 56,6	„	39,61	„
109,7 = 59,26	„	40,35	„

**Erkl. 119.** In ähnlicher Weise, wie aus den Abraumsalzen, lässt sich das Chlorkalium auch aus dem Meereswasser bzw. den Salzsoolen gewinnen, indem die vom zuerst<sup>1)</sup> ausgeschiedenen Kochsalz abgegossene Mutterlauge während der heissen Jahreszeit in grossen Reservoirs an der Luft aufbewahrt wird, in denen langsam wegen der Verdunstung des Wassers ein aus Kochsalz und Magnesiumsulfat bestehendes Gemisch auskristallisiert. Die von letzterem abgeschöpfte Lauge wird in flachen Kesseln eingedampft und auf diese Weise ein dem Carnallit ähnliches Produkt zum Auskristallisieren gebracht, welches durch weiteres Raffinieren gereinigt wird.

**Erkl. 120.** Die Gegenwart von Chlorkalium vermindert die Löslichkeit des Chlornatriums. Es lösen 100 Teile Wasser:

Bei 0° = 11,7	Teile KCl +	27,9	Teile NaCl
„ 10 = 12,5	„	+ 29,7	„
„ 18,8 = 15,7	„	+ 29,9	„
„ 50 = 22,0	„	+ 27,7	„
„ 100 = 34,7	„	+ 25,8	„

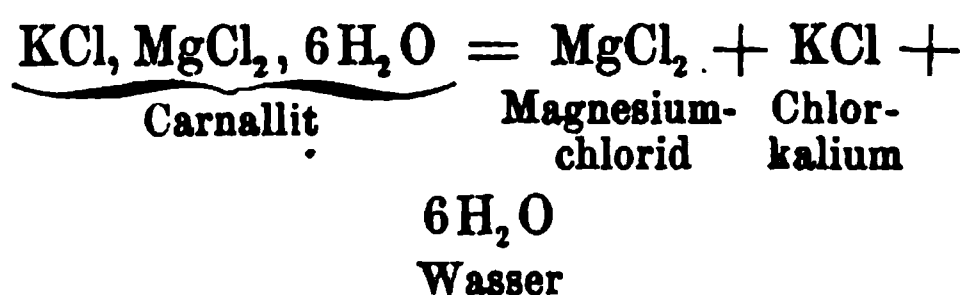
Bei der Verdunstung einer Lösung von Kochsalz und Chlorkalium wird also zuerst ein überwiegend kochsalzhaltiges Produkt ausgeschieden.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 120.

**Antwort.** Das Kaliumchlorid (KCl) wird jetzt fast ausschliesslich aus den Abraumsalzen und zwar in folgender Weise gewonnen:

1). Man löst das Rohsalz in Wasser, welches durch Einblasen von Dampf erhitzt wird, und lässt die so erhaltene Lösung auf ca. 70° abkühlen; dabei fällt ein Teil des Kochsalzes<sup>1)</sup> mit nur wenig Chlorkalium gemengt aus. Beim Stehenlassen der vom ausgeschiedenen Salzgemisch abgezogenen Lauge scheidet sich dann ein Gemenge von ca. 70% Chlorkalium und 30% Chlornatrium aus; demselben wird hierauf durch wiederholtes Behandeln mit wenig kaltem Wasser das leichter lösliche Kochsalz<sup>2)</sup> fast vollständig entzogen, so dass ein Produkt hinterbleibt, welches bis 95% Chlorkalium enthält.

2). Oder das gemahlene Rohsalz wird unter Umrühren mit erwärmter Chlormagnesiumlösung behandelt, von welcher nur der Carnallit aufgelöst wird. Beim Erkalten dieser an Carnallit reichen Chlormagnesiumlauge fällt ersterer fast vollständig und rein wieder aus. Derselbe wird nun in heissem Wasser gelöst, wobei er in sehr leicht lösliches Magnesiumchlorid und schwerer lösliches Chlorkalium zerfällt:



Das Chlorkalium scheidet sich als grobkörnige Kristallmasse aus, welche nach mehrmaligem Auslaugen mit wenig kaltem Wasser 98–99% Chlorkalium enthält, also fast völlig reines Kaliumchlorid darstellt<sup>3)</sup>.

Das Chlorkalium<sup>4)</sup> kristallisiert in luftbeständigen, glasglänzenden Würfeln, ist in Wasser schwerer<sup>5)</sup> als Chlornatrium

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 117.

<sup>2)</sup> „ „ 118.

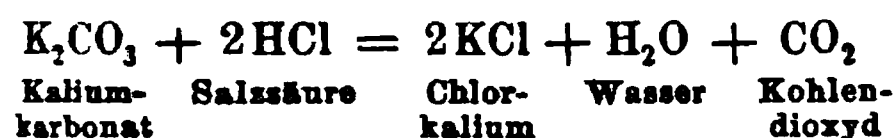
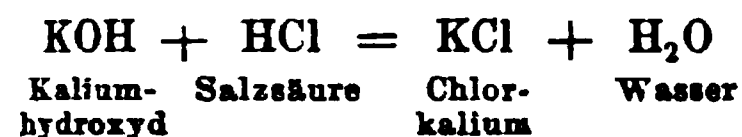
<sup>3)</sup> „ „ 119.

<sup>4)</sup> „ „ 120.

<sup>5)</sup> „ „ 121.



**Erkl. 121.** Weil die Abraumsalze gewaltige Mengen, fast den ganzen Bedarf, an Chlorkalium liefern, haben die übrigen Darstellungsweisen des Chlorkaliums keine Bedeutung, wie z. B. die Ueberführung des Kaliumhydroxyds oder Kaliumkarbonats in Kaliumchlorid, welche den Gleichungen entspricht:



und die Gewinnung von Chlorkalium bei der Darstellung von Sauerstoff durch Glühen von chlorsaurem Kalium<sup>1)</sup>.

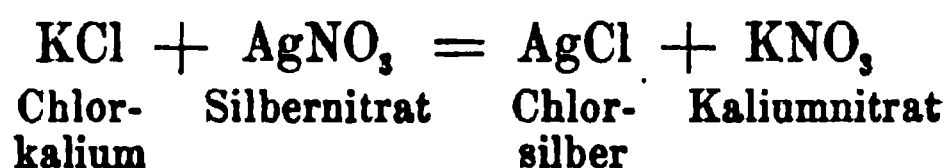
Theoretisch interessant ist ferner die Bildung des Kaliumchlorids durch direkte Vereinigung<sup>2)</sup> von Kalium und Chlor, welche unter anderem stattfindet, wenn Kalium in einer Chloratmosphäre erhitzt wird.

**Erkl. 122.** Das Chlorkalium, Kaliumchlorid, Kaliumchlorür oder salzsaure Kalium führt im Lateinischen die Bezeichnungen: „Kalium chloratum“, „Kalium muriaticum“ oder „Chloretum Kali“, nach seinen bezüglichen, früheren Anwendungen „sal digestivum“ (von sal = Salz und digerere = ordnen d. i. verdauen, digestivus = zur Verdauung geeignet, also = Verdauungsmittel), „sal febrifugum sylvii“ (von sal = Salz, febris = Fieber, fugere = fliehen, verschwinden, febrifugus = Fieber vertreibend, also = Fiebermittel). Im Englischen wird das Kaliumchlorid = Chloride of potassium und im Französischen = Chlorure de potassium genannt.

**Erkl. 123.** Bei 15° C lösen 100 Teile Wasser 35,4 und bei 109,7° 59,26 Teile Chlorkalium, dagegen bei 15° 35,9 und bei 109,7° 40,35 Teile Chlornatrium.

**Erkl. 124.** In gleicher Weise, wie das Kaliumchlorid reagieren alle Alkalisalze der verschiedenen Halogenwasserstoffsäuren mit Silbernitrat unter Bildung von in Säuren unlöslichem Halogensilber.

löslich und besitzt das spezif. Gewicht 1,84. Bei 738° schmilzt es und verflüchtigt sich in starker Glühhitze. Charakteristisch für dasselbe ist ferner sein Verhalten in wässriger Lösung gegen Silbernitrat<sup>1)</sup>, mit welchem es sich nach der Gleichung:



zu löslichem Kaliumnitrat und Chlorsilber umgesetzt; letzteres fällt, da es in Wasser unlöslich ist, aus und zwar als weisser sog. „käsiger“ Niederschlag.

Es bildet ein wichtiges Ausgangsprodukt bei der technischen Darstellung verschiedener Kaliumsalze wie des kohlensauren<sup>2)</sup>, chromsauren Kaliums, des Alauns, vor allem aber bei der Umwandlung des Natriumnitrats in Kalisalpeter<sup>3)</sup> [„Conversionssalpeter“]. Auch in der Tierheilkunde fand es früher häufig Anwendung, und mit Salpeter und Salmiak gemengt bildet es eine geschätzte Kältemischung zum Abkühlen<sup>4)</sup>. In grosser Menge findet das Chlorkalium schliesslich noch Verwertung als Düngemittel.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 122.

<sup>2)</sup> „ „ 123.

<sup>3)</sup> „ „ 124.

<sup>4)</sup> „ „ 669 Seite 221 Bd. I.

<sup>1)</sup> Siehe Bd. I Erkl. 116.

<sup>2)</sup> „ die Antwort der Frage 335 Bd. I.

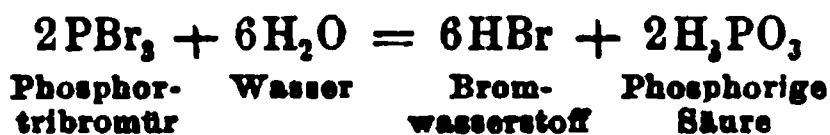
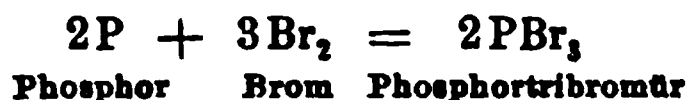
## b). Ueber das Bromkalium oder Kaliumbromid im allgemeinen.

Formel = KBr. Molekulargewicht = 119.

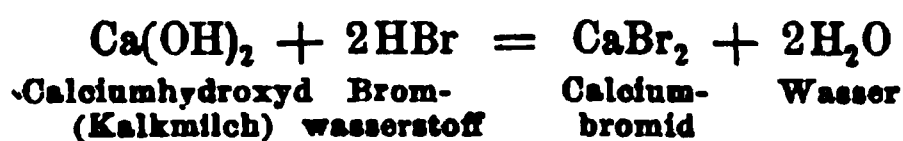
**Frage 50.** Was ist von der Darstellung, den Eigenschaften und der Verwendung des Bromkaliums bemerkenswert?

**Erkl. 125.** In der Natur kommt das Bromkalium in grösseren Mengen nicht vor; es findet sich im Meerwasser und in einigen Soolwässern, z. B. denen von Kreuznach.

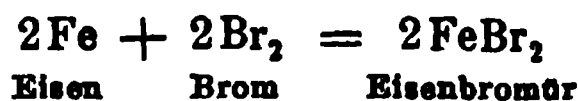
**Erkl. 126.** Behufs Darstellung des Bromkaliums aus Calciumbromid geht man von der billigen Kalkmilch, dem Calciumhydrate  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , aus und neutralisiert dessen Lösung mit Bromwasserstoffsäure. Diese gewinnt <sup>1)</sup> man auf leichte Weise durch Zufließenlassen von Brom zu mit wenig Wasser übergossenem, amorphem Phosphor, entsprechend den Gleichungen:



Der als Gas entweichende Bromwasserstoff wird in einen zum Teil mit Wasser gefüllten Kolben geleitet, welches das Gas rasch absorbiert. Die so gebildete, wässrige Lösung von Bromwasserstoff dient alsdann zum Neutralisieren der Kalkmilch, wobei Calciumbromid =  $\text{CaBr}_2$  erhalten wird:



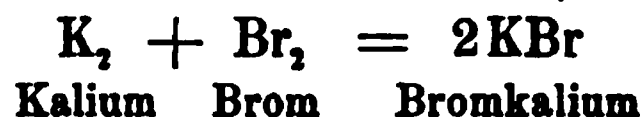
**Erkl. 127.** Bei der Darstellung von Bromkalium aus Eisenbromür und saurem kohlen-saurem Kalium kann man, wie folgt, verfahren: Man übergiesst 56 Teile Eisenfeile mit Wasser und fügt allmählich 160 Teile Brom zu. Als-dann erwärmt man die Flüssigkeit unter Zusatz von noch 4 Teilen überschüssigem Eisen und filtriert. Man erhält so eine Lösung von Eisenbromür:



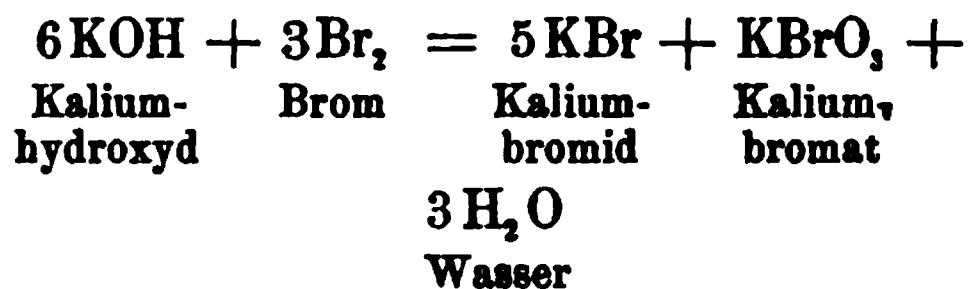
Setzt man nun dem Filtrate solange saures kohlen-saures Kalium zu, bis das erstere schwach alkalisch reagiert, so scheidet sich kohlen-saures Eisenoxydul unter Entwicklung von Kohlen-dioxyd aus, und Bromkalium ist in Lösung. Kocht man die Flüssigkeit einige Zeit, so oxydiert sich das kohlen-saure Eisenoxydul unter weiterer Kohlendioxydentbindung zu völlig unlöslichem Eisenoxyduloxyd:

**Antwort.** Bromkalium oder Kaliumbromid = KBr kann unter anderem dargestellt werden <sup>1)</sup>:

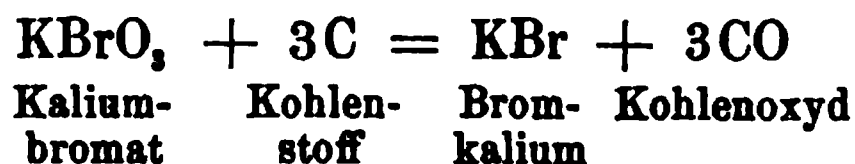
1). durch direkte Vereinigung von Kalium mit Brom; die Verbindung beider Elemente findet dann unter heftiger Feuererscheinung statt:



2). durch Auflösen von Brom in heisser Kalilauge und Eindampfen der so erhaltenen Lösung, wobei sich entsprechend der Gleichung:

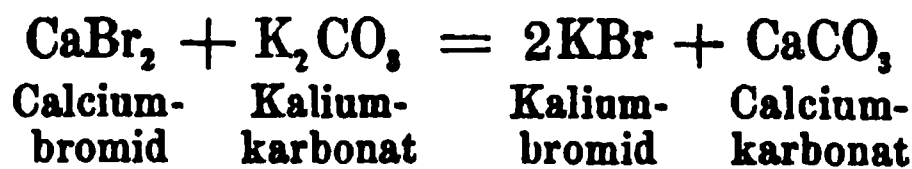


neben Bromkalium noch bromsaures Kalium = Kaliumbromat bildet, welches durch Glühen des erhaltenen Salzgemisches mit Kohlenpulver nach der Gleichung:

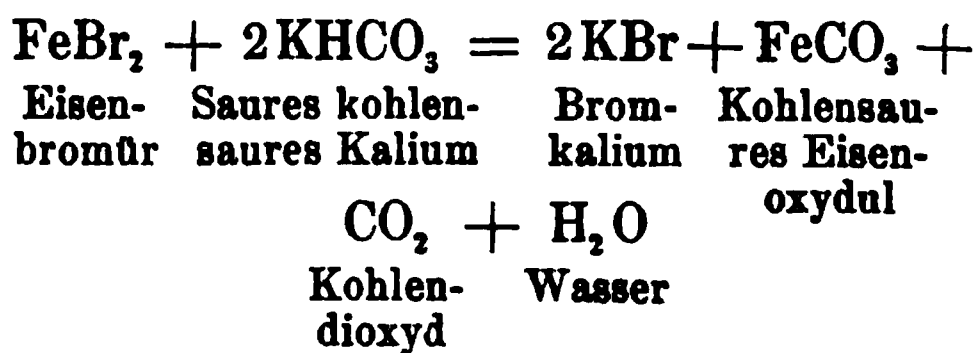


unter Entweichen von Kohlenoxydgas ebenfalls in Bromkalium übergeführt wird.

3). aus Calciumbromid <sup>2)</sup> und Pottasche nach der Gleichung:



4). durch Zersetzung von Eisenbromür mit saurem kohlen-saurem Kalium und Eindampfen des Filtrats <sup>3)</sup>:



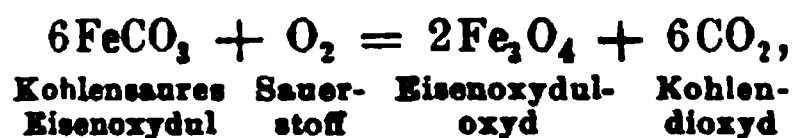
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 125.

<sup>2)</sup> „ „ 126.

<sup>3)</sup> „ „ 127.

<sup>1)</sup> Siehe Bd. I Seite 412 Experiment 216 und die Erkl. 1111 und 1112.





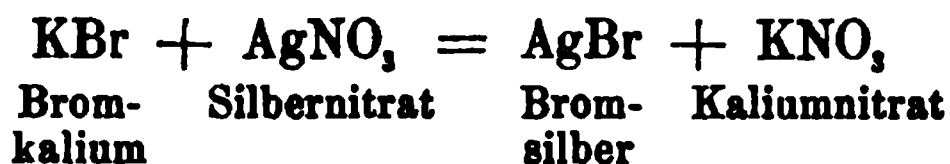
welches durch Filtration vollkommen beseitigt werden kann. Beim allmählichen Verdampfen des Filtrates scheidet sich dann das Bromkalium in Kristallen aus.

**Erkl. 128.** 100 Teile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur (15°) ca. 60 Teile Bromkalium.

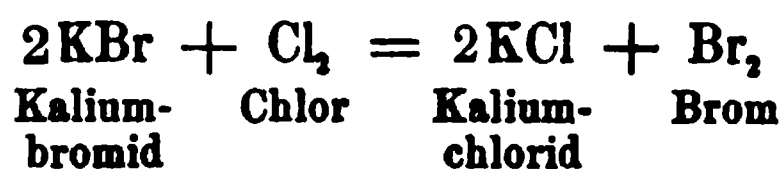
**Erkl. 129.** Das Bromkalium wird auch noch „Kaliumhydrobromid“ und „hydrobromsaures oder bromwasserstoffsäures Kalium“ genannt. Von fremden Namen sind die folgenden gebräuchlich: lateinisch = Kalium bromatum, Kalium hydrobromicum, Brometum kalicum; englisch = Bromide of Potassium; französisch = Bromure de potassium.

**Erkl. 130.** Noch heute findet das Bromkalium in der Medizin vielfache Anwendung, namentlich als Beruhigungsmittel für Nervenleidende. Es ist aber wohl zu beachten, dass dieses Salz nach längerem Gebrauche schädliche Wirkungen äussert.

Das Bromkalium kristallisiert in Würfeln vom spezifischen Gewicht 2,4, löst sich leicht in Wasser<sup>1)</sup>, schwer in Alkohol, schmeckt scharf salzig, schmilzt bei 699° C. und verdampft bei höherer Temperatur. Aus seinen wässerigen Lösungen fällt Silbernitrat, gelblichweisses Bromsilber<sup>2)</sup>:



Chlor, nicht aber Salpetrigsäure, vermag aus Bromkalilösung das Brom zu verdrängen unter Ueberführung des Kaliumbromids in Kaliumchlorid, entsprechend der Gleichung:



Wird Bromkalium mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure erhitzt, so entwickelt sich freies Brom<sup>3)</sup>.

Das Bromkalium<sup>4)</sup>, welches sich in geringen Mengen im Meerwasser, in den Salzsoolen und einigen Mineralquellen findet<sup>5)</sup>, wird hauptsächlich in der Medizin<sup>6)</sup> sowie auch in der Photographie verwandt.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 128.

<sup>2)</sup> „ „ 124.

<sup>3)</sup> „ „ Bd. I Antw. der Frage 343 u. 344.

<sup>4)</sup> „ „ Erkl. 129.

<sup>5)</sup> „ „ Bd. I Antw. der Frage 342.

<sup>6)</sup> „ „ Erkl. 130.

### c). Ueber das Jodkalium oder Kaliumjodid im allgemeinen.

Formel = KJ. Molekulargewicht = 166.

**Frage 51.** Auf welche Weise gewinnt man Jodkalium, was für Eigenschaften besitzt und welche Anwendung findet dasselbe?

**Erkl. 131.** Das Jodkalium findet sich in kleinen Mengen im Meerwasser, in verschiedenen Mineralquellen und bildet einen wesentlichen Bestandteil der bei der Verarbeitung der Meerpflanzen auf Jod erhaltenen Asche, der sog. Varec oder Kelp<sup>1)</sup>.

**Antwort.** Das Jodkalium (KJ) wird im allgemeinen, wie das Bromkalium, dargestellt<sup>1)</sup>:

So wird es erhalten:

1). wenn Jodwasserstoffsäure mit saurem kohlensaurem (oder mit einfach kohlen-saurem) Kalium neutralisiert wird:

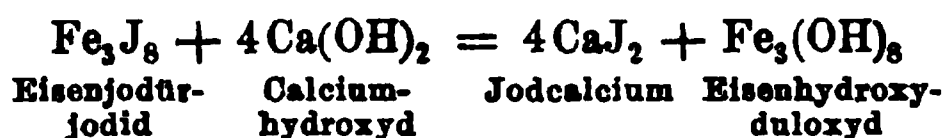
<sup>1)</sup> Siehe Bd. I Antwort der Frage 351 u. s. w.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 131.

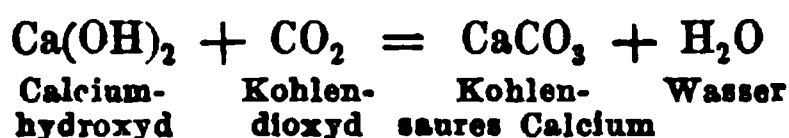
**Erkl. 132.** Jod verbindet sich mit Eisen äusserst stürmisch und unter grosser Wärmeentwicklung; aus diesem Grunde bringt man zweckmässig beide Substanzen unter Wasser zusammen, um so einer allzu grossen Temperaturerhöhung vorzubeugen<sup>1)</sup>.

**Erkl. 133.** Das Jodkalium kann man auch rationell in folgender Weise aus Eisenjodürjodid gewinnen:

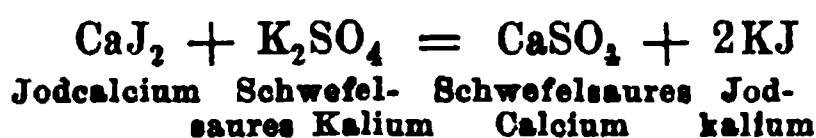
Man versetzt die Eisenjodürjodidlösung mit Calciumhydroxyd (Kalkmilch). Es bildet sich dann leichtlösliches Jodcalcium, und Eisenhydroxyduloxyd scheidet sich aus:



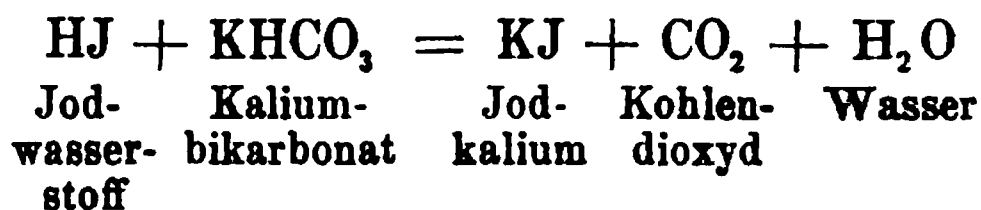
Hierauf fällt man das überschüssige Calciumhydroxyd aus, indem man dasselbe durch Einleiten von Kohlendioxydgas in die Flüssigkeit in unlösliches Calciumkarbonat überführt:



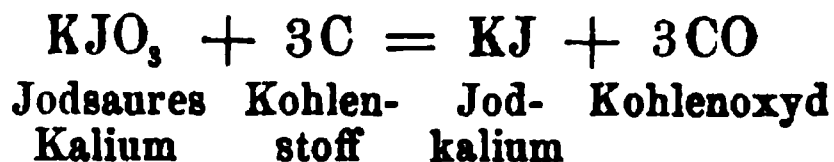
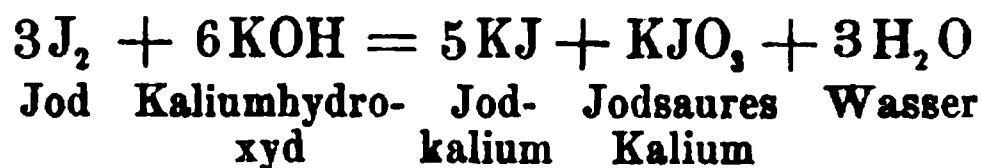
Fügt man dann zu der abfiltrierten Lösung von Jodcalcium eine solche von schwefelsaurem Kalium, so scheidet sich schwefelsaures Calcium aus und Jodkalium befindet sich in Lösung:



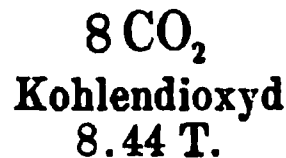
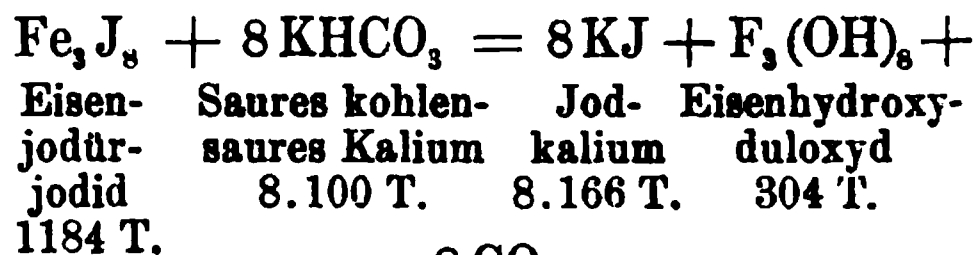
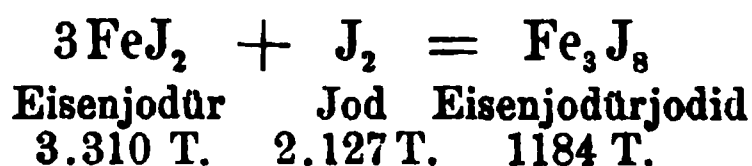
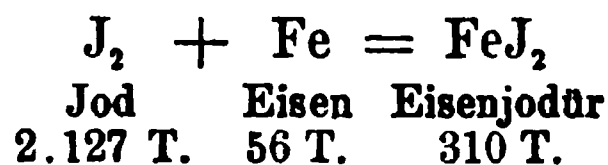
<sup>1)</sup> Siehe Bd. I Erkl. 1058.



2). wenn in Kaliumhydroxydlösung Jod gelöst und dann die durch Abdampfen erzielte Salzmasse mit gepulverter Kohle geglüht wird:



3). wenn durch Zusammenbringen von Eisen, Wasser<sup>1)</sup> und Jod Eisenjodür gebildet, letzteres durch Versetzen des Filtrats mit Jod in Eisenjodürjodid übergeführt und dieses hierauf in eine siedende Lösung von saurem kohlen-saurem Kalium gegossen wird<sup>2)</sup>. Es scheidet sich dann unter Entweichen von Kohlendioxyd Eisenhydroxyduloxyd aus, und Jodkalium ist in Lösung:



4). Trägt man Jod in eine Baryumhydratlösung, so entstehen Jodbaryum und jodsaures Baryum. Leitet man hierauf Schwefelwasserstoffgas in diese Lösung, so wird von demselben das jodsaure Baryum unter Abscheidung von Schwefel zu Jodbaryum reduziert. Wenn dann die filtrierte Jodbaryumlösung mit schwefelsaurem Kalium gekocht wird, so scheidet sich schwefelsaures Baryum aus und Jodkalium ist in Lösung:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 132.


<sup>2)</sup> „ „ 133.

**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

**Bemerkt sei hier nur:**

- 1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.**
- 2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.**
- 3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.**
- 4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem Abonnementspreise von 25 Pfg. pro Heft**
- 5). Die Reihenfolge der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.**
- 6). Das Werk enthält Alles, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.**
- 7). Das Werk ist ein praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch für Lehrer und Examinatoren, das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch für Fachleute und Techniker jeder Art.**
- 8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.**

---

 **Das vollständige**

## **Inhaltsverzeichnis** **der bis jetzt erschienenen Hefte**

**kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.**

---

**Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.**



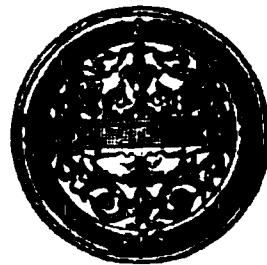
714. Heft.

Preis  
des Heftes  
**25 Pf.**

**Chemie**  
und chemische Technologie.  
Forts. v. Heft 695. — Seite 49—64.



**Vollständig gelöste**



# Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —  
mit  
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten  
erläutert durch

**viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,**  
aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für  
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.  
zum einzig richtigen und erfolgreichen  
Studium, zur Forthilfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung  
der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse  
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

## Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet  
von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 695. — Seite 49—64.

### Inhalt:

Ueb. d. chem. Verb. des Kaliums mit den Halogenen. — Ueb. das Fluorkalium od. Kaliumfluorid. — Ueb. d. Verb. d. Kaliums mit d. Halogenen u. Sauerstoff, über d. Kaliumsalze d. Halogenoxysäuren. — Ueb. d. chlor-sauren Kaliumsalze. — Ueb. d. unterchlorigsaure Kalium od. Kaliumhypochlorit. — Ueb. d. chlorigsaure Kalium od. Kaliumchlorit. — Ueb. d. chloresäure Kalium od. Kaliumchlorat. — Ueb. d. überchlorsäure Kalium od. Kaliumperchlorat. — Ueb. d. bromsauren Kaliumsalze. — Ueb. d. unterbromigsaure Kalium od. Kaliumhypobromit. — Ueb. d. bromsaure Kalium od. Kaliumbromat. — Ueb. d. überbromsaure Kalium od. Kaliumbromat. — Ueb. d. jodsauren Kaliumsalze. — Ueb. d. unterjodigsaure Kalium od. Kaliumhypojodit. — Ueb. d. jodsaure Kalium od. Kaliumjodat. — Ueb. d. überjodsaure Kalium od. Kaliumperjodat. — Ueb. d. Verb. d. Kaliums mit Schwefel, die sog. Sulfide d. Kaliums. — Ueb. d. Einf.-Schwefelkalium od. Kaliummonosulfid. — Ueb. d. Zweif.-Schwefelkalium od. Kaliumbisulfid. — Ueb. d. Dreif.-Schwefelkalium od. Kaliumtrisulfid. — Ueb. d. Vierf.-Schwefelkalium od. Kaliumtetrasulfid. — Ueber d. Fünff.-Schwefelkalium oder Kaliumpentasulfid.

Stuttgart 1890.

Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann  
durch jede Buchhandlung bezogen werden

**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

# PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25  $\mathfrak{S}$  pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Theile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen etc.

Die Schüler, Studirenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Theils der mathematischen Disciplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit übrig bleibt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehalten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapital lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

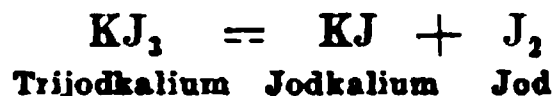
Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

**Stuttgart.**

**Die Verlagshandlung.**



**Erkl. 134.** Ausser dem Jodkalium existiert noch ein Trijodkalium =  $\text{KJ}_3$ , welches gewonnen wird, wenn man Jod bis zur Sättigung in Jodkaliumlösung auflöst und diese braune Flüssigkeit über Schwefelsäure verdunsten lässt. Hierbei kristallisiert das Trijodid in schwarzen, langen, glänzenden Nadeln von der Zusammensetzung  $\text{KJ}_3$ , aus An der Luft zerfliesst dasselbe leicht und beim Erhitzen über  $100^\circ$  zerfällt es in Jodkalium und freies Jod:



**Erkl. 135.** Aus schwach jodhaltigen Lösungen scheidet sich Jodkalium in Oktaëdern aus.

**Erkl. 136.** Von 100 Teilen Wasser werden nach *Mulder* gelöst:

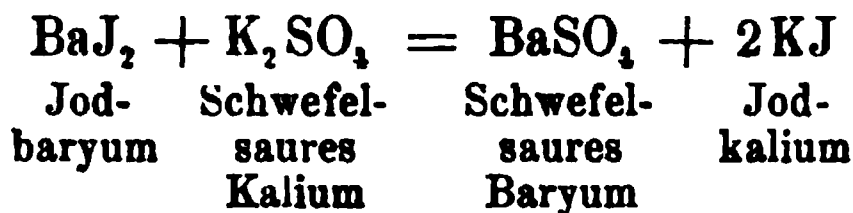
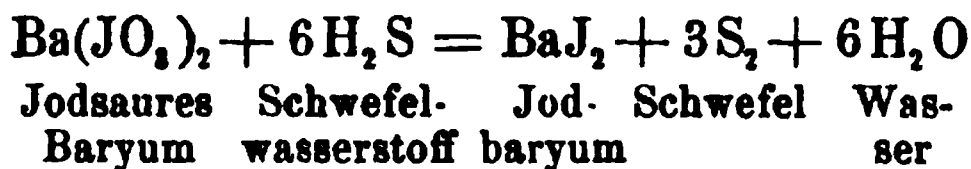
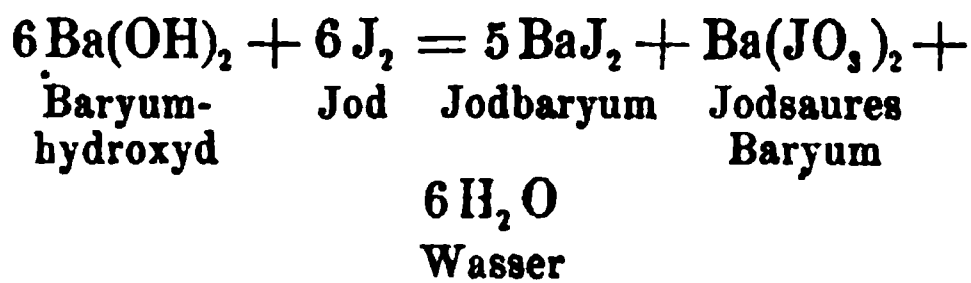
bei $10^\circ$	=	136,1	Teile Jodkalium
„ 20	=	144,2	„ „
„ 40	=	160,0	„ „
„ 60	=	176,0	„ „
„ 80	=	190,0	„ „
„ 100	=	209,0	„ „

Nach *Gerardin* lösen bei  $0^\circ$  bis  $18^\circ$  100 Teile Weingeist vom

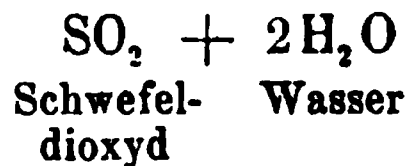
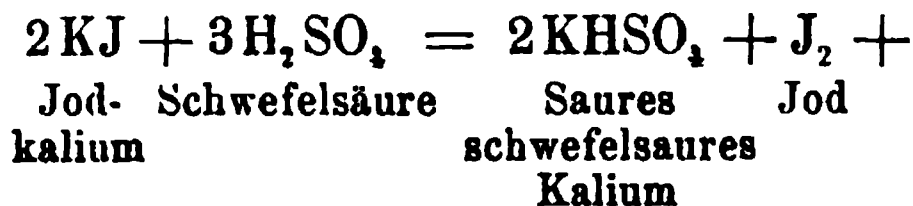
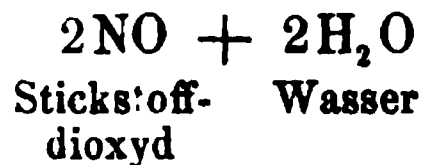
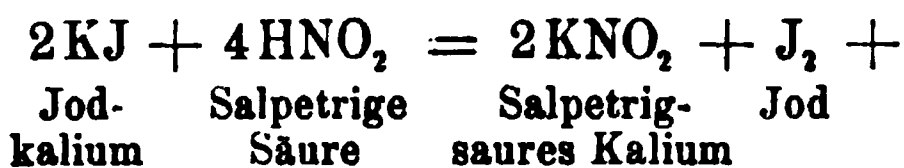
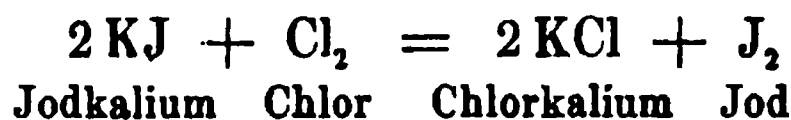
spezif. Gewicht	Jodkalium
0,9904	= 130,5 Teile
0,9726	= 100,1 „
0,9528	= 76,9 „
0,9088	= 48,2 „
0,8322	= 6,2 „

**Erkl. 137.** Das Jodkalium oder Kaliumjodid ( $\text{KJ}$ ) wird auch noch: „Jodwasserstoffsäures Kali“ und „hydrojodsaures Kalium“ genannt. — Von fremden Namen sind zu erwähnen: lateinisch = Kalium jodatum, Kalium hydrojodicum; englisch = Jodide of potassium; französisch = Jodure de potassium und Jodure de potassique; italienisch = Idriodato di potassia; russisch = Jodistoi Kali.

Steffen, Chemie. II.



Das Jodkalium <sup>1)</sup> bildet weisse, grosse Würfel <sup>2)</sup>, besitzt das spezifische Gewicht 3,06, schmeckt scharf salzig und ist in Wasser leicht <sup>3)</sup>, in Alkohol ziemlich schwer löslich. Es schmilzt bei  $639^\circ$  und verdampft bei weiterem Erhitzen. Von Chlor, salpetriger Säure, konzentrierter Schwefelsäure, sowie von Mangansuperoxyd und Schwefelsäure beim Erhitzen <sup>4)</sup> wird das Jodkalium unter Freiwerden von Jod zersetzt:



In einer wässrigen Lösung von Jodkalium erzeugt Silbernitrat einen gelblichen, käsigen, in Ammoniak unlöslichen, essigsaures Blei einen gelben und Quecksilberchlorid einen scharlachroten Niederschlag:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 134.

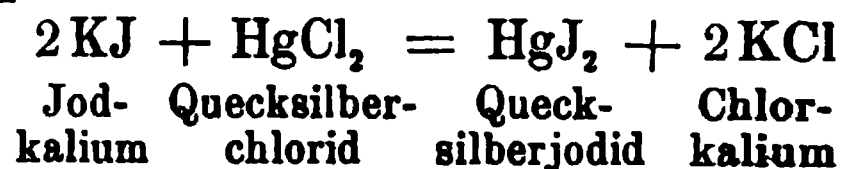
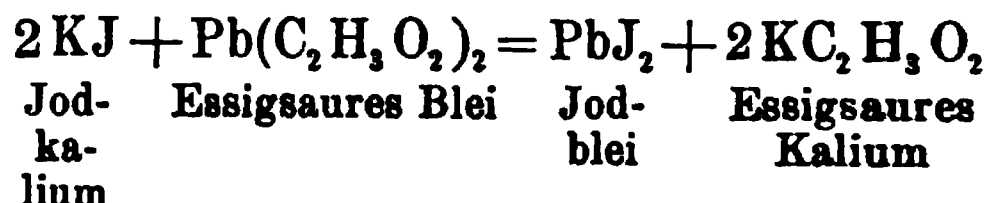
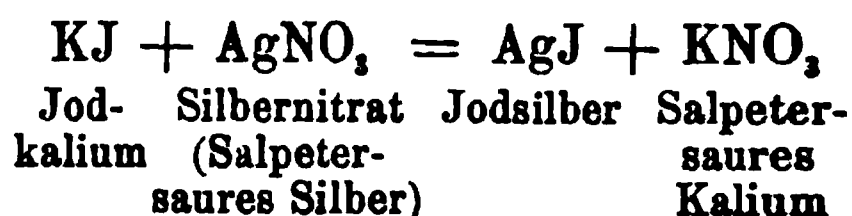
<sup>2)</sup> „ „ 135.

<sup>3)</sup> „ „ 136.

<sup>4)</sup> „ Bd. I Antw. der Frage 355.

**Erkl. 138.** In der Medizin findet das Jodkalium bei den verschiedensten Hautkrankheiten vielfache Anwendung.

Der Gebrauch von Jodkalium für photographische Zwecke beruht kurz darauf, dass das Silbernitrat, mit welchem eine Collodiumschicht oder Albuminpapier getränkt ist, von Jodkaliumlösung in äusserst lichtempfindliches Silberjodat übergeführt wird. Das Silberjodat wird dann, soweit als das Sonnenlicht oder andere chemisch wirksame Strahlen dasselbe treffen, teilweise modifiziert und violett bis schwarz gefärbt. In dieser Form besitzt das (veränderte) Silberjodat auch noch die Eigenschaft, fein zerteiltes, metallisches Silber, welches durch Einwirkung von Eisenvitriol, Tannin etc. auf unzersetzt gebliebenes Silberjodat ausgeschieden wird, anzuziehen und festzuhalten (fixieren).



Das Jodkalium<sup>1)</sup> wird hauptsächlich in der Medizin und Photographie<sup>2)</sup> benutzt.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 137.

<sup>2)</sup> „ „ 138.

#### d). Ueber das Fluorkalium oder Kaliumfluorid im allgemeinen.

Formel = KFl. Molekulargewicht = 58.

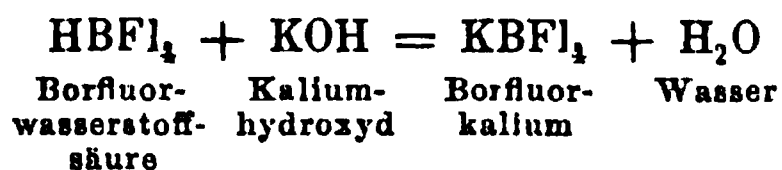
**Frage 52.** Wie wird Fluorkalium gewonnen, welches sind seine wichtigsten Eigenschaften?

**Erkl. 139.** Das Fluorkalium (KFl) heisst lateinisch = Kalium fluoratum, Kalium hydrofluoricum; englisch = Fluoride of potassium; französisch = Fluorure de potassium.

**Erkl. 140.** Die Darstellung von Fluorkalium mittelst wässriger Fluorwasserstoffsäure muss in Platingefässen vorgenommen werden; auch wässrige Lösungen von Kaliumfluorid greifen Glas an.

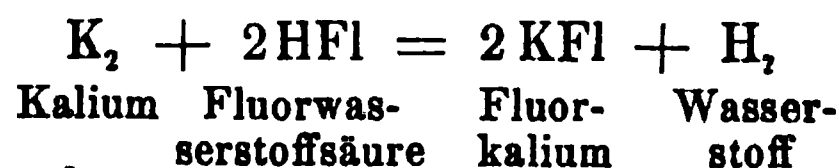
**Erkl. 141.** Das Fluorwasserstofffluorkalium = KFl, HFl bildet sich beim Auflösen von Kaliumfluorid in wässriger Flusssäure. Dieses saure Fluorid kristallisiert in quadratischen Tafeln, welche beim Erhitzen schmelzen, aber erst bei Rotglut in Fluorkalium und Fluorwasserstoff zerfallen. Es findet Anwendung in der analytischen Chemie und zum Glasätzen.

**Erkl. 142.** Fluorborkalium oder Borfluorkalium = BFl<sub>3</sub>, KFl entsteht unter anderem aus Borfluorwasserstoffsäure mit wässrigen Alkalien nach der Gleichung:



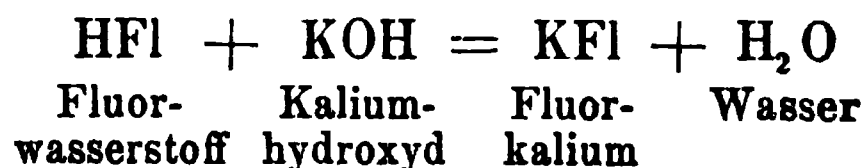
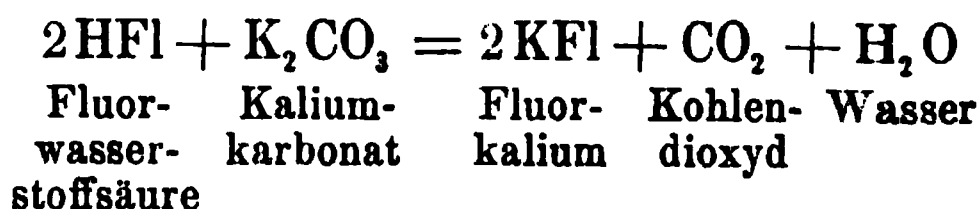
**Antwort.** Das Fluorkalium, Kaliumfluorid<sup>1)</sup> oder fluorwasserstoffsäure Kalium entsteht:

1). bei der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Kalium:



und

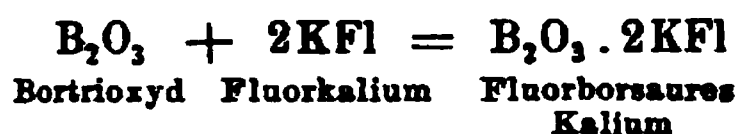
2). beim Neutralisieren von wässriger Flusssäure durch Kaliumkarbonat oder Kaliumhydroxyd:



Das Kaliumfluorid kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Molekelen Wasser in äusserst zerfliesslichen Würfeln, welche bereits bei 35° ihr Kristallwasser verlieren. In Wasser ist es leicht, in Alkohol schwer löslich. Ferner besitzt es die überaus grosse Neigung, sich

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 139.

**Erkl. 143.** Beim Erhitzen von sog. wasserfreier (glasiger) Borsäure (= Bortrioxyd) mit Fluorkalium bildet sich der Gleichung:



entsprechend: fluorborsaures Kalium.

**Erkl. 144.** Das Kieselfluorkalium =  $\text{K}_2\text{SiFl}_6$  entsteht auf Zusatz von wässriger Kieselfluorwasserstoffsäure zu Pottaschelösung nach der Gleichung:



mit anderen Fluorverbindungen zu vereinigen<sup>1)</sup>. Von derartigen Doppelverbindungen seien:

- 1). Fluorwasserstofffluorkalium<sup>2)</sup> . . . =  $\text{KFl}, \text{HFl}$
- 2). Fluorborkalium<sup>3)</sup> . . . =  $\text{BFl}_3, \text{KFl}$
- 3). Kieselfluorkalium<sup>4)</sup> . . . =  $\text{SiFl}_4, 2\text{KFl}$

erwähnt.

- 1) Siehe Erkl. 140.
- 2) „ „ 141.
- 3) „ „ 142 und 143.
- 4) „ „ 144.

## 10). Ueber die Verbindungen des Kaliums mit den Halogenen und Sauerstoff, über die Kaliumsalze der Halogenoxysäuren.

**Frage 53.** Welche Kaliumsalze der Halogenoxysäuren sind bekannt?

**Antwort.** Von den Halogenoxysäuren sind folgende Kaliumsalze dargestellt:

### a). Chlorsaure Salze<sup>1)</sup>:

**Erkl. 145.** Ueber die Chloroxysäuren vergl. dieses Lehrbuch Bd. I Seite 431.

- 1). Unterchlorigsaures Kalium . . . =  $\text{KClO}$
- 2). Chlorigsaures Kalium . . . . =  $\text{KClO}_2$
- 3). Chlorsaures Kalium . . . . =  $\text{KClO}_3$
- 4). Ueberchlorsaures Kalium . . . =  $\text{KClO}_4$

### b). Bromsaure Salze<sup>2)</sup>:

**Erkl. 146.** Ueber die Bromoxysäuren vergl. dieses Lehrbuch Bd. I Seite 450.

- 1). Unterbromigsaures Kalium<sup>3)</sup> =  $\text{KBrO}$
- 2). Bromsaures Kalium . . . . . =  $\text{KBrO}_2$
- 3). Ueberbromsaures Kalium . . . =  $\text{KBrO}_4$

### c). Jodsaure Salze<sup>4)</sup>:

**Erkl. 147.** Ebenso wie eine bromige Säure =  $\text{HBrO}_2$  nicht existiert, sind auch Salze einer solchen („Bromite“) nicht bekannt.

- 1). Unterjodigsaures Kalium . . . =  $\text{KJO}$
- 2). Jodsaures Kalium . . . . . =  $\text{KJO}_3$
- 3). Ueberjodsaures Kalium . . . =  $\text{KJO}_4$

**Erkl. 148.** Ueber die Jodoxysäuren vergl. dieses Lehrbuch Bd. I Seite 454.

- 1) Siehe Erkl. 145.
- 2) „ „ 146.
- 3) „ „ 147.
- 4) „ „ 148.

## a). Ueber die chlorsauren Kaliumsalze.

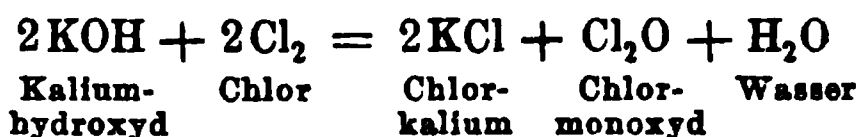
## 1). Ueber das unterchlorigsaure Kalium oder Kaliumhypochlorit im allgemeinen.

Formel =  $\text{KClO}$ ? Molekulargewicht = 90,5.

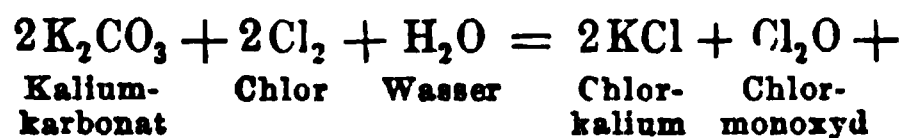
**Frage 54.** Was ist von dem unterchlorigsauren Kalium bemerkenswert?

**Erkl. 149.** Das unterchlorigsaure Kalium wird hie und da auch noch „Chlorkali“ genannt. In fremden Sprachen führt es hauptsächlich folgende Namen: lateinisch = Kalium hypochlorosum, englisch = hypochlorite of potash, französisch = hypochlorite de potasse.

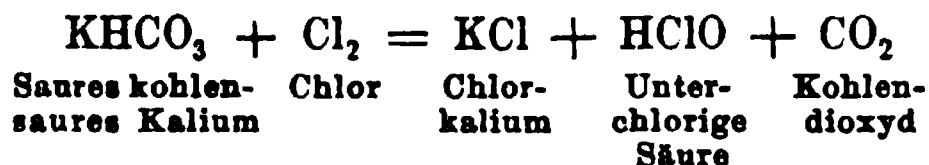
**Erkl. 150.** Die bei der Einwirkung von Chlor auf kalte Kalilauge erhaltene Flüssigkeit, welche von *Berthollet* zuerst dargestellt worden ist, findet besonders in der Bleicherei vielfache Anwendung und kommt in den Handel als „Eau de Javelle“ (von dem franz. eau = Wasser und Javelle, einer dicht bei Paris gelegenen Stadt, in welcher diese Bleichflüssigkeit zuerst gewonnen wurde, also = Javeller Wasser). Weil sich aus derselben durch Destillieren unterchlorige Säure gewinnen lässt und die Mengen an letzterer nicht konstant sind, sondern um so grösser werden, je länger Chlor eingeleitet worden ist, haben verschiedene Chemiker die Ansicht ausgesprochen, dass in ihr überhaupt nicht unterchlorigsaures Salz, sondern freie unterchlorige Säure enthalten sei; nach denselben verläuft die Einwirkung von Chlor in der Weise, dass Kaliumhydroxyd und Chlor unter Bildung von Chlormonoxyd nach der Gleichung:



reagieren, während die Einwirkung von Chlor auf Kaliumkarbonat nach den beiden Gleichungen:

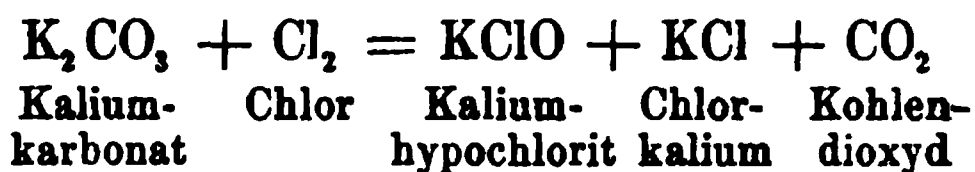
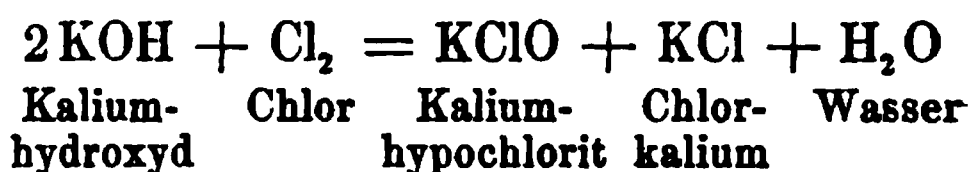


Saures kohlen-saures Kalium



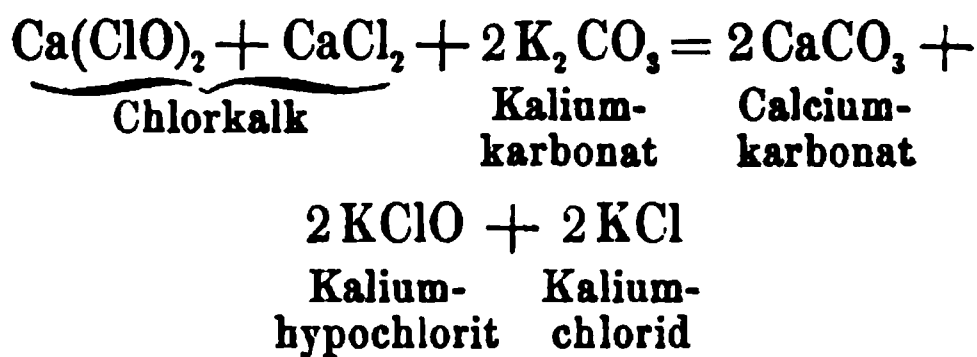
verläuft, so dass auch hier freie chlorige Säure bzw. freies Chlormonoxyd entsteht.

**Antwort.** Das unterchlorigsaure Kalium oder Kaliumhypochlorit <sup>1)</sup> =  $\text{KClO}$  wird in Lösung erhalten, wenn man Chlor in eine verdünnte, kalte Lösung von Kaliumhydroxyd oder Kaliumkarbonat einleitet <sup>2)</sup>:

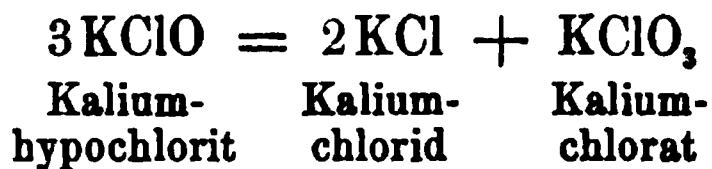


und

2). wenn eine Lösung von Chlorkalk (unterchlorigsaurem Calcium und Chlorkalk) solange mit einer Auflösung von kohlen-saurem Kalium versetzt wird, als ein Niederschlag von kohlen-saurem Calcium entsteht:



Das unterchlorigsaure Kalium konnte bis jetzt aus seiner Lösung noch nicht isoliert werden, indem es beim Eindampfen derselben in Chlorkalium und chlorsaures Kalium (Kaliumchlorat) zerfällt:

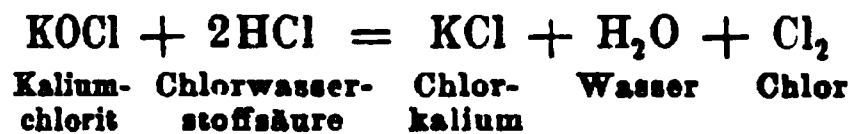


Seine chlorartig riechende Lösung bleicht Pflanzenfarben und wirkt oxydierend auf Metalle. Verdünnte Oxysäuren zersetzen dieselbe unter Bildung von unterchloriger

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 149.

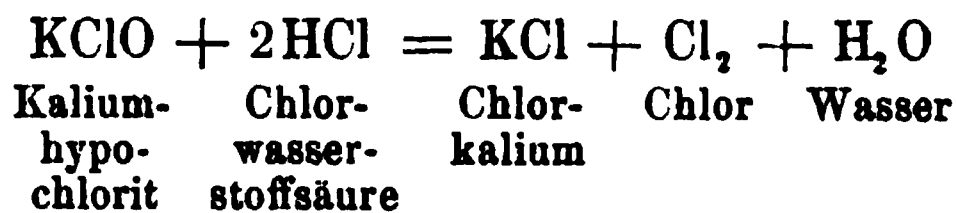
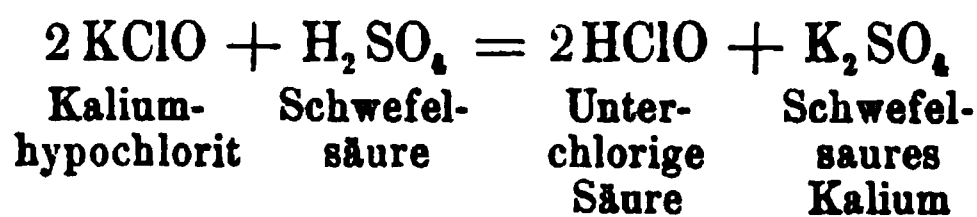
<sup>2)</sup> „ „ 150 und Bd. I Seite 433 über die „unterchlorige Säure“.

**Erkl. 151.** Die Anwendbarkeit des Eau de Javelle als Bleichflüssigkeit bezw. Fleckwasser beruht auf seinem Gehalte an Kaliumhypochlorit. Dieses wird nämlich von Säuren unter Freiwerden von Chlor nach der Gleichung:



in Kaliumchlorid verwandelt, und das hierbei im statu nascendi auftretende Chlor besitzt in hohem Masse die charakteristischen Eigenschaften, vor allem zerstörend auf Farbstoffe, sowie Riech- und Ansteckungstoffe, wie bereits angegeben, zu wirken (siehe Bd. I Seite 359).

Säure, und verdünnte Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Chlor:



Das Kaliumhypochlorit findet als Eau de Javelle, besonders in der Färberei und Bleicherei<sup>1)</sup>, vielfache Anwendung.

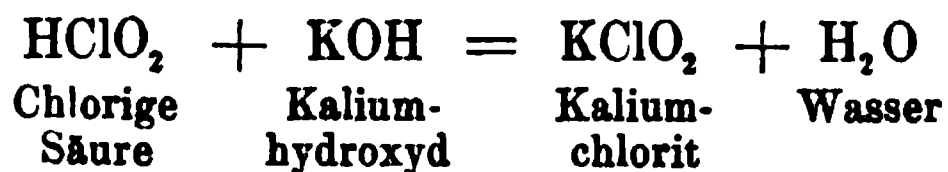
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 151.

## 2). Ueber das chlorigsaure Kalium oder Kaliumchlorit im allgemeinen.

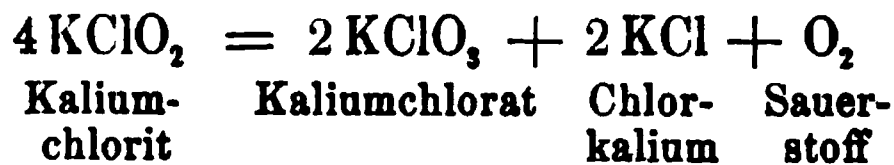
Formel =  $\text{KClO}_2$ . Molekulargewicht = 106,5.

**Frage 55.** Was ist von dem Kaliumchlorit erwähnenswert?

**Antwort.** Das Kaliumchlorit<sup>1)</sup> oder chlorigsaure Kalium ( $\text{KClO}_2$ ) wird aus Chlorigsäure<sup>2)</sup> durch Neutralisation mittels Kalilauge erhalten:



Dasselbe hinterbleibt beim Eindampfen seiner Lösungen als zerfliessliches Salz, welches indessen bereits bei  $160^\circ$  in chlorsaures Kalium, Kaliumchlorid und Sauerstoff zerfällt:



Es wirkt ebenfalls bleichend auf Pflanzenfarbstoffe, hat aber nur wissenschaftliche Bedeutung.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 152.

<sup>2)</sup> „ Bd. I Seite 433, über die chlorige Säure.

### 3). Ueber das chlorsaure Kalium oder Kaliumchlorat im allgemeinen.

Formel =  $\text{KClO}_3$ . Molekulargewicht = 122,5.

**Frage 56.** Was ist von der Darstellung, den Eigenschaften und der Verwertung des Kaliumchlorats im allgemeinen hervorzuheben?

**Erkl. 153.** Das Kaliumchlorat oder chlorsaure Kalium wird unter anderem auch „chlorsaures Kaliumoxyd“, „überoxydiertes, salzsaures Kalium“ und „Bertholletsches Salz“ genannt.

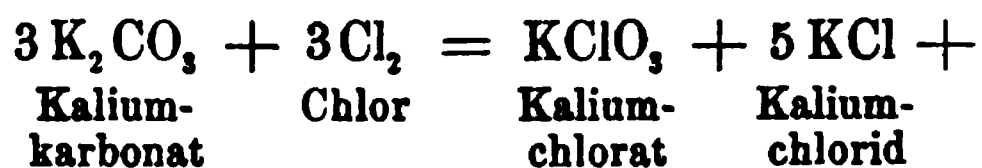
Von fremden Namen sind zu erwähnen: lateinisch = Kalium chloricum, Kali chlorinicum, Kali oxymuriaticum, Kali muriaticum oxygenatum; englisch = Chlorate of potash; französisch = Chlorate de potasse, Sal de Berthollet etc.

**Erkl. 154.** Bei der Darstellung des chlorsauren Kalis aus Pottasche oder Aetzkali kristallisiert das Kaliumchlorat wegen seiner Unlöslichkeit aus, während in der Mutterlauge das zweite Reaktionsprodukt, das Chlorkalium, gelöst bleibt.

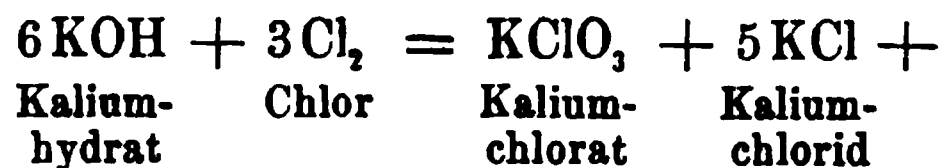
**Erkl. 155.** Technisch wird heute das Kaliumchlorat durch Einwirkung von Chlor auf Kalkmilch und Zersetzung des hierbei entstandenen chlorsauren Calciums mittelst Kaliumchlorids gewonnen: In einem Wasser- oder Chlorcalciumbade steht eine Reihe thönerner Chlorentwickler, welche mit Braunstein und Salzsäure beschickt werden. Das beim Erwärmen in denselben entwickelte Chlor wird durch bleierne Ableitungsröhren, welche sich zu einem gemeinschaftlichen Rohre vereinigen, in ein mittelst Wasser gekühltes Bleigefäss geleitet und hierin von Wasser und sonstigen mitgerissenen Flüssigkeitsteilchen befreit. Hierauf gelangt dasselbe abermals durch ein Bleirohr in das mit Blei ausgefütterte und einem Rührwerk versehene Absorptionsgefäss, welches oben ein Ableitungsrohr für die entweichenden, nicht absorbierten Gase und unten ein solches zum Ablassen des flüssigen Inhaltes trägt. Jenes Absorptionsgefäss wird entweder direkt mit Kalkmilch von ca. 60—70° beschickt oder letztere wird erst im Absorptionsgefässe mittelst eingeblasenen Wasserdampfes auf diese Temperatur erwärmt. Durch die bei der Reaktion stattfindende Wärmeentwicklung steigt alsdann die Temperatur fast bis zum Siedepunkt. Wenn die Chlorabsorption beendet ist, lässt man die stets rosenrot gefärbte Flüssigkeit in ein mit Blei ausgekleidetes Gefäss ab und hierin sich absetzen. Die klare, überstehende Flüssigkeit wird alsdann in Bleipfannen auf 25—30° B. (bis auf ein spezif. Gewicht von 1,21—1,26) eingedampft und so der dem Calciumchlorat beigemengte Chlorkalk, welcher in geringen Mengen stets nebenher entsteht, entsprechend nachstehender Gleichung ebenfalls in Calciumchlorat übergeführt:

**Antwort.** Das chlorsaure Kalium <sup>1)</sup>, welches von grosser Wichtigkeit ist und dessen Gewinnung einen wesentlichen Zweig der chemischen Technik bildet, wurde früher ausschliesslich dargestellt:

1). durch Einleiten von Chlor in eine konzentrierte, heisse Lösung von Kaliumkarbonat oder Kaliumhydroxyd <sup>2)</sup>:



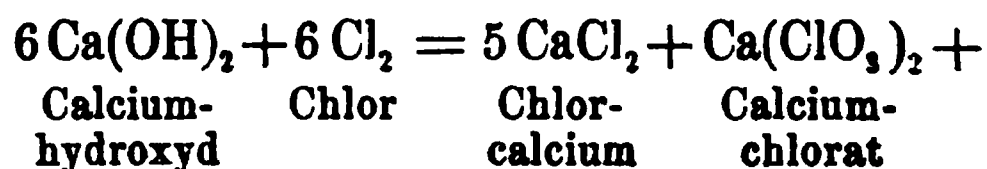
Kohlendioxyd



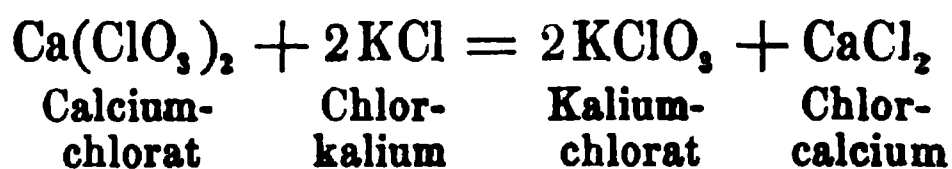
Wasser

Jetzt stellt man dasselbe im grossen dar:

2). durch Einwirkung von Chlor auf erhitzte Kalkhydratlösung (Kalkmilch) und Ueberführung des hierbei entstehenden Calciumchlorats mittelst Kaliumchlorids in Kaliumchlorat <sup>3)</sup>:



Wasser



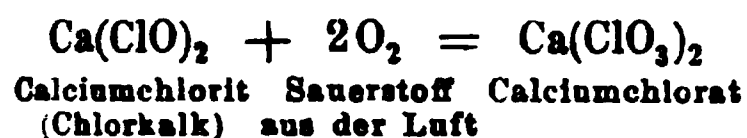
Das Kaliumchlorat oder chlorsaure Kalium ( $\text{KClO}_3$ ) kristallisiert aus heissen, wässerigen Lösungen in glänzenden, monoklinen, farblosen Tafeln oder Blättchen, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind: 100 Teile lösen bei 15° 6 Teile, bei 50° 19 Teile und bei 100° 60 Teile des Salzes. Es besitzt einen kühlenden,

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 153.

<sup>2)</sup> „ „ 154 und Bd. I Erkl 1214.

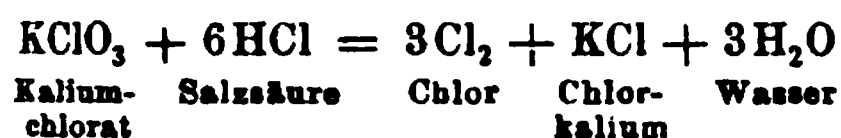
<sup>3)</sup> „ „ 155.





Zu der so erhaltenen, konzentrierten, heissen Lauge wird schliesslich so viel heisse Chlorkaliumlösung hinzugesetzt, dass auf 3 Teile des ursprünglich angewendeten Kalkes 1 Teil Chlorkali kommt, und dann das Gemisch bis zur beginnenden Kristallisation verdampft. Das nun sich ausscheidende, chlorsaure Kalium ist ein ziemlich reines Produkt.

**Erkl. 156.** Ueber die Gewinnung von Sauerstoff aus chlorsaurem Kalium vgl. dieses Lehrbuch Bd. I Seite 27. Auch zur Darstellung von Chlor kann es benutzt werden; beim Erwärmen des Kaliumchlorats mit Salzsäure findet nämlich folgende Umsetzung statt:

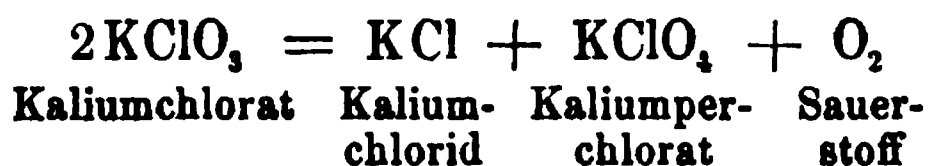


Doch wendet man vorteilhafter an Stelle des Chlorats das Kaliumbichromat =  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  an.

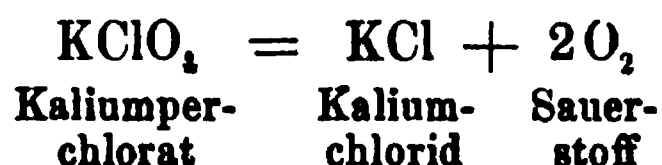
**Erkl. 157.** Die sog. Buntfeuer oder Feuerwerksätze enthalten sämtlich Kaliumchlorat, ausserdem Schwefel und solche Salze, welche der Flamme charakteristische Färbungen verleihen. So besteht z. B. ein sehr beliebtes „Rotfeuer“ aus einem Gemische von 6 Gewichtsteilen Kaliumchlorat, 13 Teilen Schwefel und 40 Teilen scharf getrocknetem Strontiumnitrat; ein „Grünfeuer“ aus 6 T. Kaliumchlorat, 12 T. Baryumnitrat und 4 T. Schwefel; ein „Blauf Feuer“ aus 6 T. Kaliumchlorat, 8 T. schwefelsaurem Kupferoxydammon und 1 T. Schellack; ein „Violettfeuer“ aus 9 T. Kaliumchlorat, 6 T. Schwefel, 1 T. Bergblau (basisch kohlensaures Kupfer), 4 T. Strontiumnitrat und 1 T. Calomel; „Gelbfeuer“ aus 61 T. Kaliumchlorat, 23 T. entwässertem, kohlensaurem Natrium und 16 T. Schwefel. Bei der Darstellung solcher Buntfeuer, wie überhaupt beim Arbeiten mit chlorsaurem Kali, ist die grösste Vorsicht zu beobachten, da infolge der leichten Sauerstoffabgabe dieser Verbindung, namentlich bei Gegenwart leicht oxydierbarer Substanzen, selbst Staub etc., äusserst heftige Explosionen eintreten können, besonders wenn ein derartiges Gemisch einem Druck oder Stoss ausgesetzt wird.

**Erkl. 158.** Bisher diente zum Füllen der Zündhütchen eine aus Knallquecksilber, Salpeter, Schwefel und Mehl bereitete Teigmasse. In neuester Zeit ist als Ersatz für obige Quecksilberverbindung, dessen Darstellung die Gesundheit der Arbeiter in hohem Grade gefährdet, ein Gemenge von Kaliumchlorat und pikrinsaurem Blei in Vorschlag gebracht. Die zur Zeit der französischen Revolution in Frankreich angestellten Versuche, in dem Schiesspulver das Kaliumnitrat durch Kaliumchlorat zu verdrängen, haben zwar zur Gewinnung eines hinsichtlich

herben Geschmack, schmilzt bei  $359^\circ$  und verliert beim weiteren Erhitzen einen Teil seines Sauerstoffs, wobei es zunächst nach der Gleichung:



in Chlorkalium und überchlorsaures Kalium zerfällt; beim weiteren Erhitzen wird schliesslich auch letzteres Salz in Chlorkalium unter völliger Sauerstoffabgabe entsprechend der Gleichung:



verwandelt.

Es ist ein äusserst kräftiges Oxydationsmittel. Mit brennbaren Körpern, wie Phosphor, Schwefelantimon, Kohle, Zucker, Schwefel etc. gemischt, explodiert es beim Erhitzen, sowie bei Reibung, Schlag oder Stoss, bei letzteren aber auch schon für sich allein. Es ist daher mit grosser Vorsicht zu handhaben, auch darf es nur für sich allein, in kleinen Mengen und feucht zerrieben, dann nach dem Trocknen ohne Anwendung von Druck, am besten mit hölzernen Gegenständen oder mit den Händen gemischt werden. Von starken Säuren wird das chlorsaure Kalium zersetzt <sup>1)</sup>.

Das Kaliumchlorat findet, wegen seiner Eigenschaft leicht Sauerstoff abzugeben, eine vielseitige Verwendung. So dient es zur Gewinnung von Sauerstoff <sup>2)</sup>, als starkes Oxydationsmittel, in der Feuerwerkerei zur Darstellung von sog. bengalischen Flammen oder Buntfeuern <sup>3)</sup>, von Zündhütchen <sup>4)</sup> und Zündspiegeln der Zündnadelgewehre, des weissen Schiesspulvers und gewisser anderer explosiven Gemische, sowie von phosphorfreien Zündhölzchen <sup>5)</sup>. Ferner wird das chlorsaure Kalium in der Färberei als oxydierendes Mittel, z. B. zur direkten Erzeugung von Anilinschwarz auf der Faser und in der

<sup>1)</sup> Siehe Bd. I Antw. der Frage 427 bis 444.

<sup>2)</sup> „ Erkl. 156.

<sup>3)</sup> „ „ 157.

<sup>4)</sup> „ „ 158.

<sup>5)</sup> „ „ 159.

seiner Wirkung sehr kräftigen Pulvers geführt, doch erwies sich dasselbe dermassen leicht entzündlich, dass an eine Aufbewahrung nicht zu denken war.

**Erkl. 159.** Kaliumchlorat und Schwefelantimon bilden hauptsächlich die Zündmasse der schwedischen Zündhölzer, welche beim Reiben an der mit amorphem Phosphor bestrichenen Reibfläche zur Entzündung gelangt.

Farbentechnik zur Gewinnung verschiedener Farbstoffe benutzt. Auch in der Medizin wird dasselbe als Desinfektionsmittel, namentlich zum Gurgeln bei Halsaffektionen und Krankheiten der Mundhöhle häufig angewendet.

#### 4). Ueber das überchlorsaure Kalium oder Kaliumperchlorat im allgemeinen.

Formel =  $\text{KClO}_4$ . Molekulargewicht = 138,5.

**Frage 57.** Was ist von dem überchlorsauren Kalium zu bemerken?

**Erkl. 160.** Das Kaliumperchlorat ( $\text{KClO}_4$ ) führt unter andern noch folgende Bezeichnungen: „Kaliumhydriumperchlorat“, „Kaliumhydriumperchlorat“, „überchlorhydrosaurer Kali“. In fremden Sprachen wird es hauptsächlich genannt: lateinisch = Kalium hyperchloricum, Kalium hyperchloratum, Kalium perchloratum; englisch = Perchlorate of potash; französisch = Perchlorate de potasse.

**Erkl. 161.** Eine sehr bequeme Methode der Darstellung von überchlorsaurem Kali ist nach *Boettger* die folgende: Man reibt 2 Teile kristallisiertes, feuchtes Zinnchlorür ( $\text{SnCl}_2$ ) und 1 Teil chlorsaures Kalium, beide in zuvor gepulvertem Zustand, in einem Porzellanmörser zusammen. Die Masse erhitzt sich in wenigen Augenblicken, und chlorige Säure und eine grosse Menge Wasserdampf entweichen, während eine gelblichweisse Masse zurückbleibt. Löst man nun die letztere in heissem Wasser, so scheidet sich beim Erkalten überchlorsaures Kalium in Form glänzender, glimmerartiger Kristalle aus und in der darüberstehenden, milchigen, opalisierenden Flüssigkeit bleibt Zinnoxchlorid gelöst.

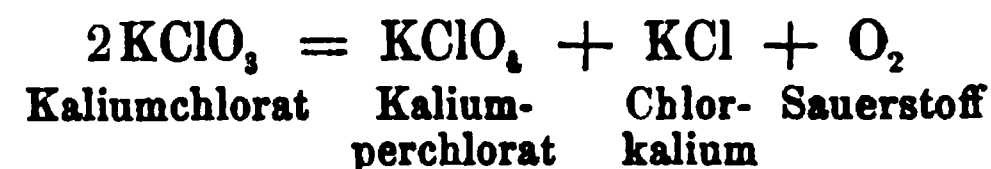
**Erkl. 162** Es bedarf ein Teil Kaliumperchlorat zur Lösung:

bei	0°	=	142,9	Teile	Wasser
„	10	=	88	„	„
„	50	=	15,5	„	„
„	100	=	5,04	„	„

**Erkl. 163.** In der Widerstandsfähigkeit der Perchlorate gegen Salzsäure — im Gegensatz zu den Chloraten — ist uns ein bequemes Mittel gegeben, um in Perchloraten einen Gehalt an Chlorat nachzuweisen. Ein beim Behandeln mit Salzsäure auftretender Chlorgeruch deutet sicher auf Anwesenheit von Chlorat im Perchlorat.

**Erkl. 164.** Wegen seiner weniger energisch wirkenden oxydierenden Eigenschaften wird das überchlorsaure Kalium an Stelle des chlorsauren zuweilen in der Feuerwerkerei verwandt.

**Antwort.** Das überchlorsaure Kalium<sup>1)</sup> oder Kaliumperchlorat =  $\text{KClO}_4$  wird hauptsächlich durch Erhitzen von chlorsaurem Kalium gewonnen<sup>2)</sup>:



Es bildet kleine, rhombische, wasserfreie Kristalle von 2,54 spezif. Gewicht und schwach kühlendem Geschmack. Dasselbe ist in Wasser sehr wenig löslich, weshalb die Ueberchlorsäure in der Analyse zur Abscheidung des Kaliums aus löslichen Verbindungen benutzt wird<sup>3)</sup>. Salzsäure wirkt auf das Kaliumperchlorat nicht ein, während chlorsaures Kalium von derselben unter Chlorentwicklung zerlegt wird<sup>4)</sup>. Bei der Destillation des Kaliumperchlorats mit Schwefelsäure entweicht bei etwa 140° C. Ueberchlorsäure<sup>5)</sup>. In seinen oxydierenden Wirkungen steht das Kaliumperchlorat dem Kaliumchlorat weit nach<sup>6)</sup>; der Sauerstoff des Perchlorats entweicht erst beim Erhitzen desselben auf 400° und scheint demnach fester gebunden zu sein.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 160.

<sup>2)</sup> „ „ 161 und Bd. I Erkl. 1218.

<sup>3)</sup> „ „ 162.

<sup>4)</sup> „ „ 163.

<sup>5)</sup> „ Bd. I Antw. der Frage 440.

<sup>6)</sup> „ Erkl. 164.

b). Ueber die bromsauren Kaliumsalze.

1). Ueber das unterbromigsaurer Kalium oder Kaliumhypobromit im allgemeinen.

Formel =  $\text{KBrO}$ . Molekulargewicht = 135.

**Frage 58.** Was ist von dem unterbromigsaurer Kalium zu erwähnen?

**Erkl. 165.** Man gewinnt die Hypobromite durch Vermischen von kalter, wässriger Kaliumhydroxydlösung mit Brom oder Bromwasser, wobei sich nach der Gleichung:



unterbromigsaurer Kalium, Bromkalium und Wasser bilden.

**Antwort.** Das unterbromigsaurer Kalium oder Kaliumhypobromit<sup>1)</sup> ist wie das entsprechende Hypochlorit nicht in fester Form, sondern nur in Lösungen bekannt<sup>2)</sup>. Dieselben besitzen die gleichen Eigenschaften wie das Eau de Javelle<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 165.

<sup>2)</sup> „ Bd. I Antw. der Frage 446.

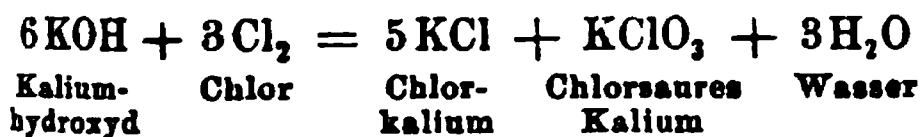
<sup>3)</sup> „ Erkl. 150.

2). Ueber das bromsaure Kalium oder Kaliumbromat im allgemeinen.

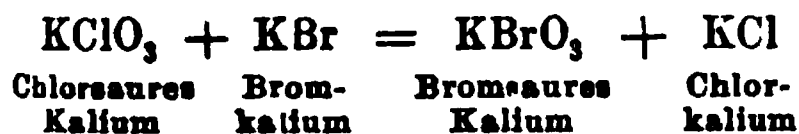
Formel =  $\text{KBrO}_3$ . Molekulargewicht = 167.

**Frage 59.** Was ist von dem bromsauren Kalium anzuführen?

**Erkl. 166.** Bei der Gewinnung des bromsauren Kaliums durch Einleiten von Chlor in eine warme Lösung von Bromkalium und Kaliumhydroxyd verlaufen zwei Prozesse. Einerseits wirkt das Chlor auf das Kaliumhydroxyd nach der Gleichung:



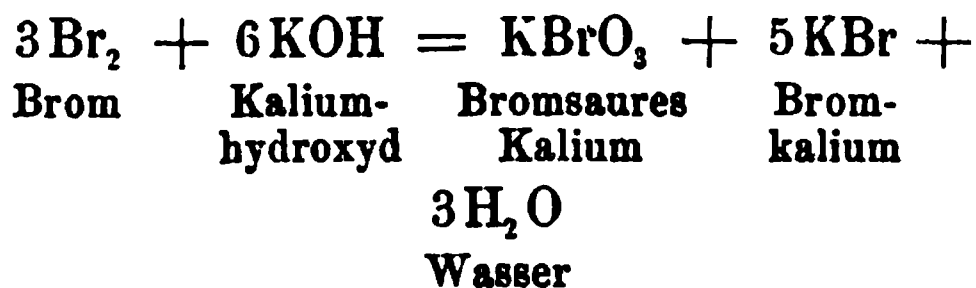
unter Bildung von chlorsaurem Kalium, andererseits wird dieses entsprechend der Gleichung:



durch das Kaliumbromid in bromsaures Kalium übergeführt.

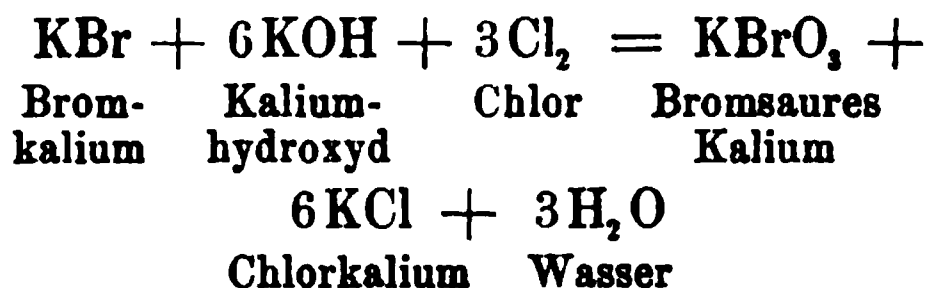
**Antwort.** Das bromsaure Kalium oder Kaliumbromat<sup>1)</sup> =  $\text{KBrO}_3$  entsteht:

1). durch Einwirkung von Brom auf Kalilauge:



und auf billigere Weise:

2). durch Einleiten von Chlor in eine warme Lösung von Bromkalium und Aetzkali<sup>2)</sup>:



Dasselbe kristallisiert aus Wasser in hexagonalen Tafeln oder Rhomboëdern von würfelförmlichem Aussehen und besitzt dieselben Eigenschaften, welche für das chlorsaure Kalium angegeben sind.

<sup>1)</sup> Siehe Bd. I Erkl. 1236.

<sup>2)</sup> „ Erkl. 166.

### 3). Ueber das überbromsaure Kalium oder Kaliumperbromat im allgemeinen.

Formel =  $\text{KBrO}_4$ . Molekulargewicht = 183.

**Frage 60.** Was ist von dem überbromsauren Kalium bemerkenswert?

**Antwort.** Das überbromsaure Kalium oder Kaliumperbromat =  $\text{KBrO}_4$  scheidet sich aus wässrigen Lösungen der Ueberbromsäure <sup>1)</sup> auf Zusatz von Kaliumhydroxyd als kristallinischer Niederschlag aus. Es gleicht dem Kaliumperchlorat, ist aber in Wasser ein wenig leichter löslich als dieses.

<sup>1)</sup> Siehe Bd. I Antw. der Frage 451.

### c). Ueber die jodsauren Kaliumsalze.

#### 1). Ueber das unterjodigsaure Kalium oder Kaliumhypoiodit im allgemeinen.

Formel =  $\text{KJO}$ ? Molekulargewicht = 182?

**Frage 61.** Was ist von dem unterjodigsauren Kalium bekannt?

**Erkl. 167.** Das Kaliumhypoiodit ist sehr unbeständig und daher auch noch wenig untersucht <sup>1)</sup>. Es hat auch nur rein wissenschaftliche Bedeutung.

<sup>1)</sup> Siehe Bd. I Erkl. 1242.

**Antwort.** Das unterjodigsaure Kalium scheint beim Auflösen von Jod in verdünnter, kalter Kaliumlauge vorübergehend zu entstehen <sup>1)</sup>. Es besitzt die charakteristische Eigenschaft, sich mit ein oder zwei Molekulan Jodsäure zu vereinigen.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 167.

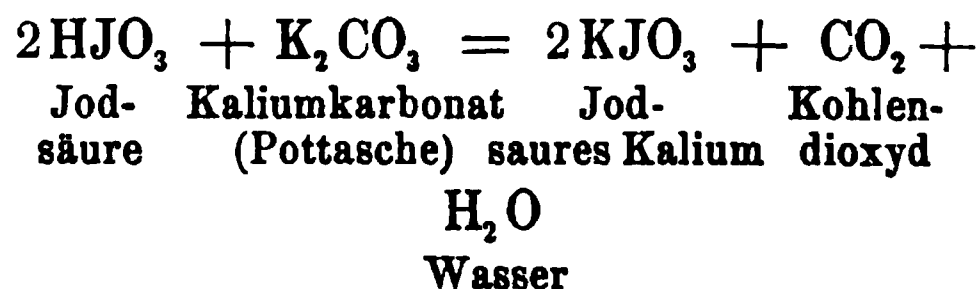
#### 2). Ueber das jodsaure Kalium oder Kaliumjodat im allgemeinen.

Formel =  $\text{KJO}_3$ . Molekulargewicht = 214.

**Frage 62.** Was ist von der Darstellung und den Eigenschaften des jodsauren Kaliums zu erwähnen?

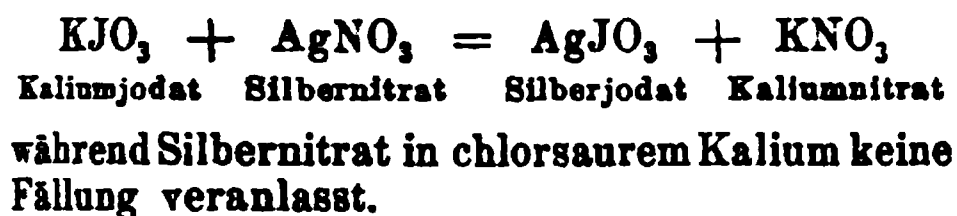
**Antwort.** Das Kaliumjodat oder jodsaure Kalium =  $\text{KJO}_3$  wird erhalten:

1). beim Neutralisieren von Jodsäurelösung mit Pottasche:



2). wenn man auf in Wasser suspendiertes Jod solange Chlor wirken lässt,

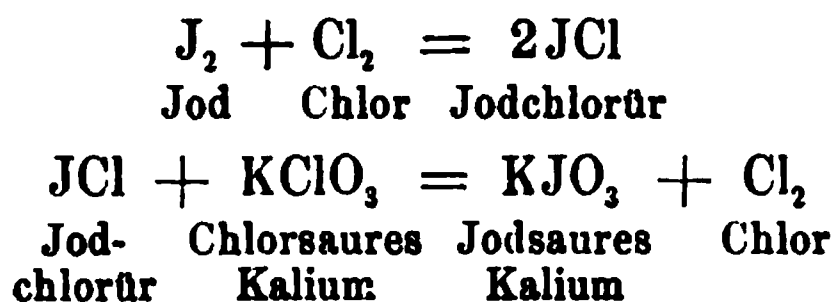
**Erkl. 168.** In einer Lösung von jodsaurem Kalium erzeugt salpetersaures Silber einen weissen, in Ammoniak löslichen Niederschlag:



**Erkl. 169.** Das jodsaure Kalium geht beim Glühen unter Sauerstoffabgabe in Jodkalium über:



bis eine klare Lösung von Chlorjod entstanden ist und diese mit der berechneten Menge Kaliumchlorat unter Erwärmen zersetzt:



Dasselbe bildet in reinem Zustande milchweisse Würfel und ist beim Erhitzen beständiger als das chlorsaure Kalium, mit welchem es im übrigen die allergrösste Aehnlichkeit besitzt <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 168 und 169 und vergl. im I. Bd. Seite 457—460, die Antw. der Frage 457 u. s. w.

### 3). Ueber das überjodsaure Kalium oder Kaliumperjodat im allgemeinen.

Formel =  $\text{KJO}_4$ . Molekulargewicht = 230.

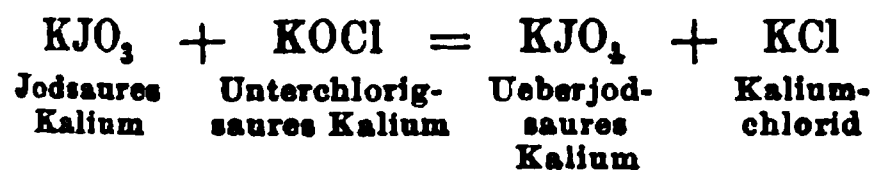
**Frage 63.** Was ist von dem überjodsauren Kalium anzuführen?

**Erkl. 170.** Bei der Darstellung des Kaliumperjodats durch Einleiten von Chlorgas in kaliumjodathaltige Kalilauge finden zwei chemische Reaktionen statt:

1). Einwirkung von Chlor auf Kaliumhydroxyd unter Bildung von Kaliumhypochlorit:



2). Umsetzung zwischen Kaliumjodat und unterchlorigsaurem Kalium, wobei Kaliumperjodat nach der Gleichung:



entsteht.

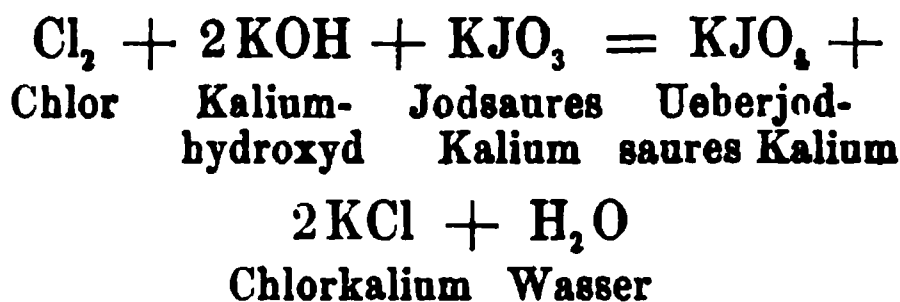
**Erkl. 171.** Von dem Kaliumperjodat, welches auch die Bezeichnung „metahyperjodsaures Kalium“ führt, leiten sich zweikristallisierte, wasserhaltige, kompliziertere Verbindungen ab:

1). mesohyperjodsaures  
Kalium . . . . =  $\text{K}_3\text{JO}_5 + 4\text{H}_2\text{O}$

2). dimesohyperjodsaures  
Kalium . . . . =  $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9 + 9\text{H}_2\text{O}$

Ersteres entsteht beim Vermischen einer konzentrierten, warmen Lösung von überjodsaurem Kalium mit konzentriertem, weingeistigem Kalihydrat nach der Gleichung:

**Antwort.** Das überjodsaure Kalium <sup>1)</sup>, Kaliumper- oder -hyperjodat =  $\text{KJO}_4$ , entsteht beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch von Kalilauge und Kaliumjodat nach der Gleichung <sup>2)</sup>:



Das überjodsaure Kalium von der Formel =  $\text{KJO}_4$  <sup>3)</sup> geht unter Sauerstoffabgabe bei 300° in jodsaures Kalium und bei Glühhitze in Jodkalium über:

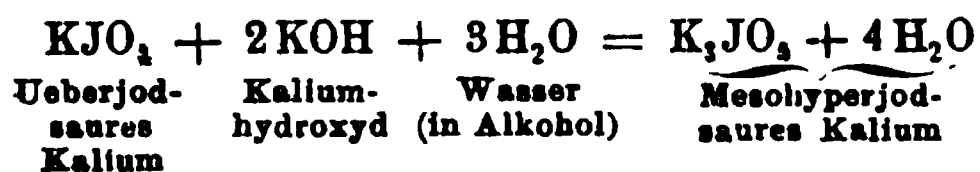


Es bietet nur ein wissenschaftliches Interesse und findet keine nennenswerte Nutzanwendung.

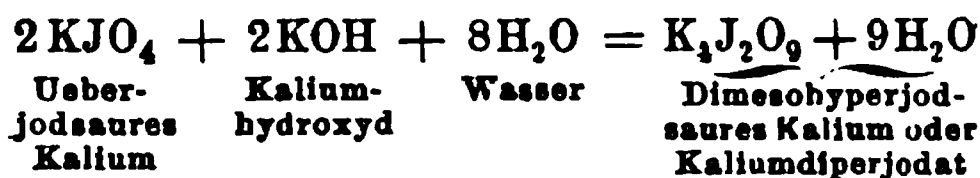
<sup>1)</sup> Siehe Bd. I Seite 460—463, Antwort der Frage 460 etc.

<sup>2)</sup> Siehe Erkl. 170.

<sup>3)</sup> „ „ 171.



Das letztere bildet sich beim Verdampfen des normalen Salzes mit Kalilauge:



## 11). Ueber die Verbindungen des Kaliums mit Schwefel, die sog. Sulfide des Kaliums.

**Frage 64.** Was ist über die Kaliumschwefelverbindungen im allgemeinen zu erwähnen?

**Erkl. 172.** Die Verbindungen des Kaliums mit Schwefel sind in unreiner Form als sogen. Schwefelleber schon seit *Plinius* bekannt; genauer untersucht sind dieselben indessen zuerst von *Berzelius* und *Vauquelin*.

**Erkl. 173.** Selen und Tellur scheinen mit dem Kalium die gleiche Verbindungsreihe wie Schwefel zu bilden; indessen sind von den Kaliumseleniden nur das Selenkalium  $= \text{K}_2\text{Se}$  und die der Schwefelleber entsprechende Kaliselenleber, von Tellurverbindungen ist bis jetzt nur eine, das dem Schwefelkalium entsprechende Tellurkalium, dargestellt worden.

**Antwort.** Die Elemente Kalium und Schwefel vereinigen sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung. Es sind folgende fünf Verbindungen<sup>1)</sup> bekannt, in welchen je 2 Atome Kalium mit 1 bis 5 Atomen Schwefel verbunden sind:

- |                            |   |                        |
|----------------------------|---|------------------------|
| 1). Einfach-Schwefelkalium | = | $\text{K}_2\text{S}$   |
| 2). Zweifach-              | = | $\text{K}_2\text{S}_2$ |
| 3). Dreifach-              | = | $\text{K}_2\text{S}_3$ |
| 4). Vierfach-              | = | $\text{K}_2\text{S}_4$ |
| 5). Fünffach-              | = | $\text{K}_2\text{S}_5$ |

Diese Kaliumsulfide, welche auf verschiedenen Wegen dargestellt werden, sind sämtlich in Wasser, die schwefelreicheren aber auch in Weingeist leicht löslich und zwar alle mit gelber bis brauner Farbe, und nur die Verbindung  $= \text{K}_2\text{S}$  farblos.

Die Lösungen der Kaliumsulfide werden durch Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt und zwar das Sulfid  $= \text{K}_2\text{S}$  ohne Schwefelausscheidung, alle übrigen aber unter Abscheidung so viel freien Schwefels, als in derselben über 1 Atom enthalten ist.

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 172 und 173.

### 1). Ueber das Einfach-Schwefelkalium oder Kaliummonosulfid im allgemeinen.

Formel  $= \text{K}_2\text{S}$ . Molekulargewicht  $= 110$ .

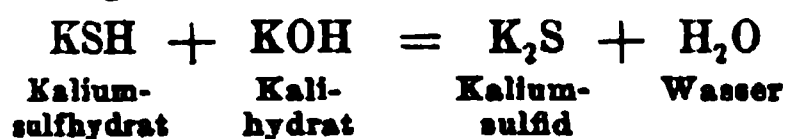
**Frage 65.** Welches sind die wichtigsten Gewinnungsmethoden und Eigenschaften des Kaliummonosulfids?

**Antwort.** Das Einfach-Schwefelkalium<sup>1)</sup> oder Kaliumsulfid  $\text{K}_2\text{S}$  entsteht unter anderem:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 174.



**Erkl. 174.** Im Laboratorium wird eine wässrige Lösung von Kaliumsulfid in der Weise am schnellsten bereitet, dass man eine wässrige Kalihydratlösung zur Hälfte mit Schwefelwasserstoffgas sättigt und zu dieser Flüssigkeit unter Luftabschluss die andere Hälfte der Kalilösung hinzusetzt. Das durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die Kalilösung entstandene Kaliumsulfhydrat setzt sich mit der entsprechenden Kalilösung alsdann im Sinne der Gleichung:

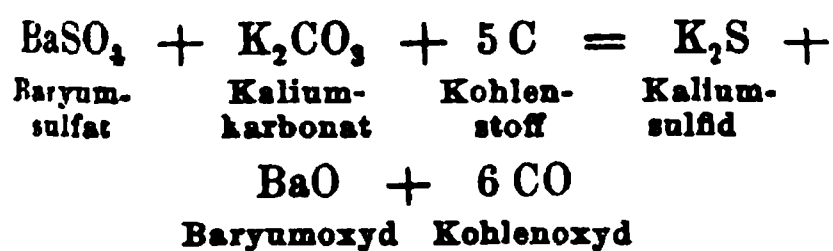


zu Kaliumsulfid und Wasser um.

**Erkl. 175.** Wenn man das durch Glühen von 100 Teilen Kaliumsulfat mit 50 Teilen Russ erhaltene Gemenge, welches Schwefelkalium in äusserst fein vertheiltem Zustande enthält, an der Luft stehen lässt, so absorbiert dasselbe so energisch Sauerstoff, dass Entzündung der Masse stattfindet (Pyrophor, s. Bd. I Erkl. 496).

**Erkl. 176.** Beim Verdampfen einer konzentrierten, wässrigen Lösung von Kaliumsulfid bei niedriger Temperatur bildet sich das gewässerte Kaliumsulfid, welches in zerfliesslichen, vierseitigen Prismen krystallisiert und die Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{S} + 5\text{H}_2\text{O}$  besitzt. Diese Krystalle verlieren im Vakuum oder beim Erhitzen auf  $150^\circ$  3 Moleküle Wasser und beim Glühen im Wasserstoffstrome schliesslich auch die beiden letzten Moleküle.

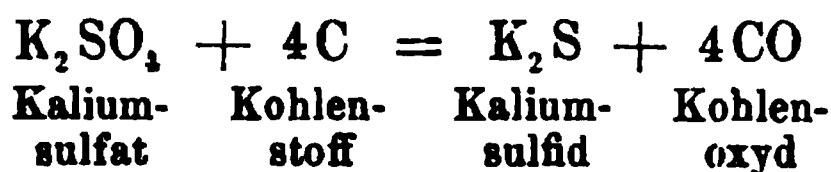
**Erkl. 177.** Auf der Zersetzung des Kaliumsulfids durch verdünnte Säuren, bei welcher kein Schwefel abgeschieden, dagegen der an seinem Geruche leicht kenntliche Schwefelwasserstoff entwickelt wird, beruht eine Methode, welche zum Nachweis der in Wasser unlöslichen Sulfate dient und in der Weise ausgeführt wird, dass man das betreffende Sulfat z. B. Baryumsulfat mit Pottasche (oder Soda) in der Reduktionsflamme, welche ja Kohleteilchen enthält, glüht. Auf diese Weise wird das Sulfat nach der Gleichung:



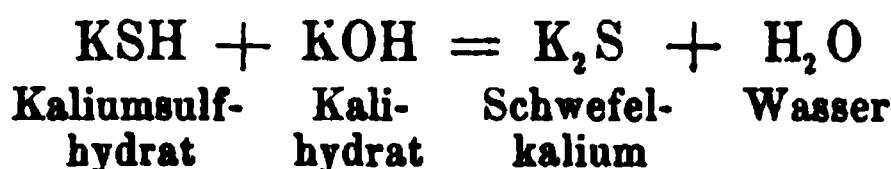
in Kalium- bzw. Natriumsulfid verwandelt, welche an ihrem Verhalten gegen verdünnte Säuren (Entwicklung von Schwefelwasserstoff) leicht erkannt werden können.

**Erkl. 178.** Die Oxydation des Kaliummonosulfids beim Liegen an der Luft nimmt folgenden Verlauf: Aus 2 Molekülen Kaliumsulfid bildet der Sauerstoff der atmosphärischen Luft nach der Gleichung:

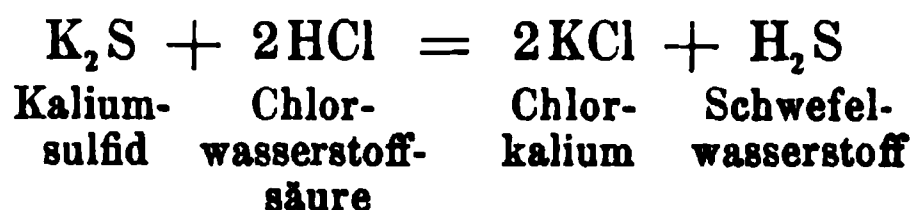
1). durch heftiges Glühen von schwefelsaurem Kali mit Kohle <sup>1)</sup>, wobei ersteres seinen Sauerstoff an Kohlenstoff unter Bildung von Kohlenoxyd abgibt:



2). in wässriger Lösung, wenn Kaliumsulfhydrat mit Kalilauge behandelt wird, nach der Gleichung:



Das wasserfreie <sup>2)</sup> nach 1). erhaltene Kaliumsulfid oder Kaliumsulfuret  $= \text{K}_2\text{S}$  ist eine hellrote, kristallinische Masse, welche in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich ist, beim Erhitzen sich dunkel färbt und vor dem Glühen zu einer schwarzen, undurchsichtigen Flüssigkeit schmilzt. In der Glühhitze lässt es sich verdampfen. Weil dasselbe sehr hygroskopisch ist, zerfliesst es an der Luft äusserst schnell, und zwar zu einer bitter schmeckenden, alkalisch reagierenden Flüssigkeit. Von Säuren wird es unter Schwefelwasserstoffentwicklung <sup>3)</sup> nach der Gleichung:



in das Kalisalz der betreffenden Säure verwandelt. In fein vertheiltem Zustande oxydiert es sich sehr rasch, an trockner Luft zuweilen unter Entzündung <sup>4)</sup>. Ferner vermag das Kaliumsulfid noch 1—4 Atome Schwefel aufzunehmen und so in die höheren Schwefelstufen überzugehen. Mit den Sulfiden gewisser Metalloide vereinigt es sich zu den Salzen der sogen. Thio-säuren <sup>5)</sup>.

Die wässrige Lösung von Kaliumsulfid ist farblos, wenn sie frei von schwefelreicheren Verbindungen ist, reagiert stark

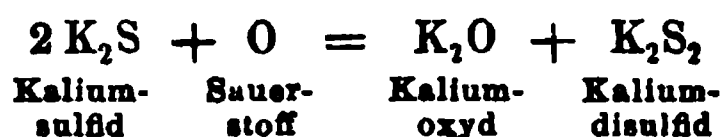
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 175.

<sup>2)</sup> „ „ 176.

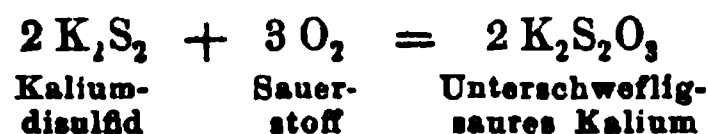
<sup>3)</sup> „ „ 177.

<sup>4)</sup> „ „ 178.

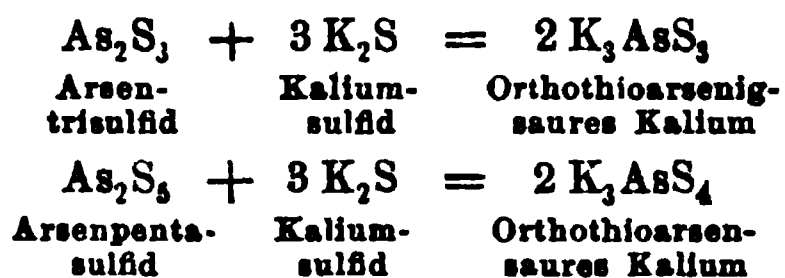
<sup>5)</sup> „ „ 179.



ein Molekul Kaliumoxyd und ein Molekul Kaliumdisulfid, welches letzteres unter Aufnahme von 3 weiteren Atomen Sauerstoff in das sog. unterschweifligsaure Kalium übergeführt wird:



**Erkl. 179.** Mit Arsentrisulfid und -pentasulfid verbindet sich das Kaliumsulfid entsprechend den Gleichungen:

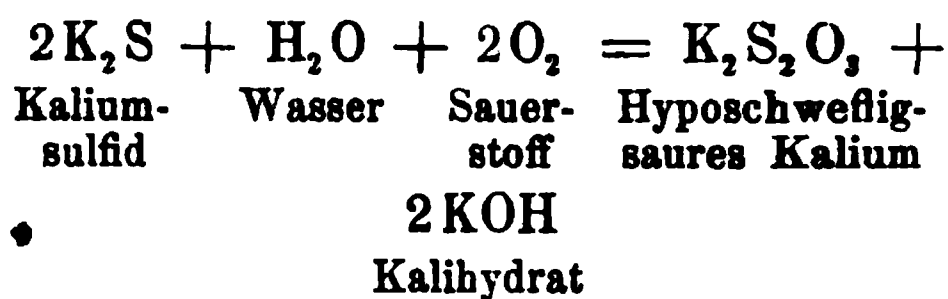


zu orthothioarsenig-<sup>1)</sup> bzw. orthothioarsensauren<sup>2)</sup> Salzen.

<sup>1)</sup> Siehe Bd. I Erkl. 1978 (Seite 722).

<sup>2)</sup> „ „ „ 1983 ( „ 724).

alkalisch und löst, namentlich in der Wärme, leicht Schwefel auf, wobei sie eine dunklere Farbe annimmt. Durch Säuren wird sie ebenfalls unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt und an der Luft absorbiert sie, in gleicher Weise wie das feste Kaliumsulfid, Sauerstoff unter schliesslicher Bildung von hyposchweifligsaurem Kalium:



## 2). Ueber das Zweifach-Schwefelkalium oder Kaliumbisulfid im allgemeinen.

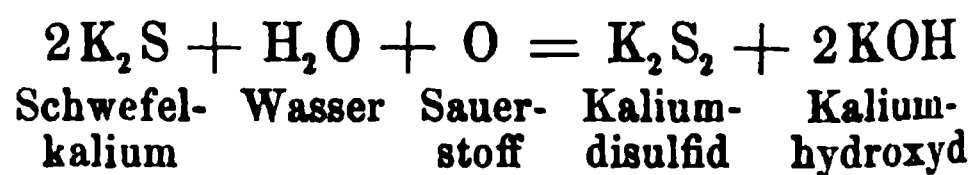
Formel =  $\text{K}_2\text{S}_2$ . Molekulargewicht = 142.

**Frage 66.** Was ist von dem Kaliumbisulfid hervorzuheben?

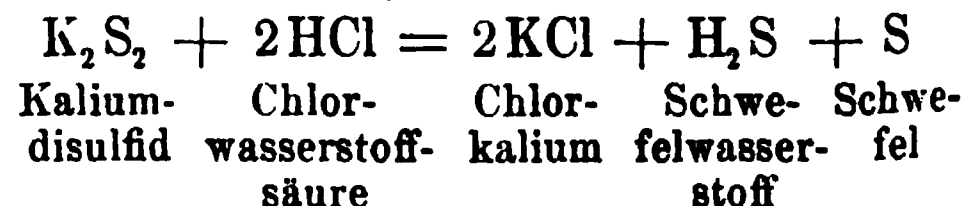
**Erkl. 180.** Wenn es sich um die Gewinnung von Kaliumbisulfid aus einer alkoholischen Lösung von Kaliummonosulfid handelt, muss man den Zutritt der Luft dann unterbrechen, sobald Trübung eintritt. In diesem Augenblicke ist nämlich alles Kaliumsulfid in Kaliumdisulfid übergeführt, bei weiterem Luftzutritt oxydiert sich letzteres aber zu hyposchweifligsaurem Kali, welches, weil in Alkohol unlöslich, sich abscheidet und Trübung hervorrufen würde.

**Antwort.** Das Zweifach-Schwefelkalium, Doppelschwefelkalium, Kaliumdisulfuret oder Kaliumbisulfid =  $\text{K}_2\text{S}_2$ , entsteht hauptsächlich:

Wenn man an der Luft eine verdünnte alkoholische Lösung von Kaliumsulfid solange<sup>1)</sup> stehen lässt, bis sich dieselbe zu trüben beginnt. Die hierbei stattfindende Oxydation verläuft nach der Gleichung:



Das Kaliumdisulfid bildet eine orangefarbene, leicht schmelzbare Masse, welche in Wasser leicht löslich ist. Eine solche Lösung wird von Säuren unter Schwefelabscheidung und Schwefelwasserstoffentwicklung zerlegt:



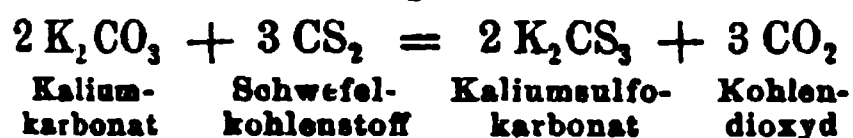
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 180.

### 3). Ueber das Dreifach-Schwefelkalium oder Kaliumtrisulfid im allgemeinen.

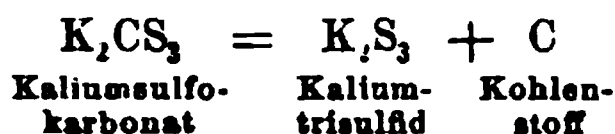
Formel =  $K_2S_3$ . Molekulargewicht = 174.

**Frage 67.** Was ist von dem Kaliumtrisulfid bemerkenswert?

**Erkl. 181.** Beim Ueberleiten von Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes Kaliumkarbonat nach der Gleichung:



Das Kaliumsulfokarbonat zerfällt aber bei der zur Umsetzung erforderlichen Temperatur in Kaliumtrisulfid und Kohle:



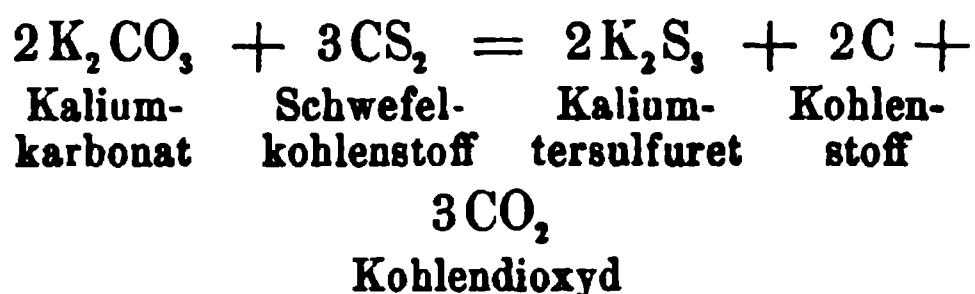
**Erkl. 182.** Auch durch Zusammenschmelzen von Kaliummonosulfid mit Schwefel lässt sich das Trisulfid erhalten:



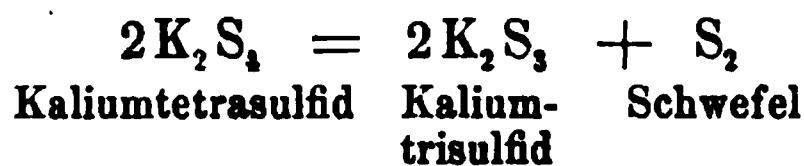
**Erkl. 183.** Das Dreifachschwefelkalium bildet den Hauptbestandteil der sog. Schwefelleber.

**Antwort.** Das Dreifach-Schwefelkalium oder Kaliumtersulfuret =  $K_2S_3$  entsteht:

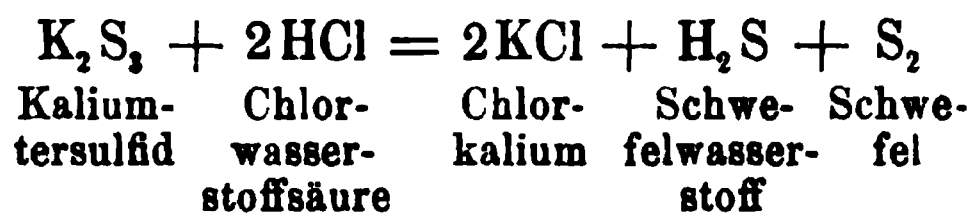
1). wenn über schwach glühende Pottasche solange Schwefelkohlenstoffdampf geleitet wird<sup>1)</sup>, als Kohlendioxyd entweicht:



2). wenn die Tetraverbindung  $K_2S_4$  auf 800° erhitzt wird<sup>2)</sup>, nach der Gleichung:



Das Dreifach-Schwefelkalium<sup>3)</sup> stellt eine im geschmolzenen Zustande schwarze, nach dem Erkalten hellbraune, kristallinische Masse dar, welche in Wasser leicht löslich ist. Durch Säuren wird es unter Schwefelabscheidung und Schwefelwasserstoffentwicklung zerlegt:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 181.

<sup>2)</sup> „ „ 182.

<sup>3)</sup> „ „ 183.

### 4). Ueber das Vierfach-Schwefelkalium oder Kaliumtetrasulfid im allgemeinen.

Formel =  $K_2S_4$ . Molekulargewicht = 206.

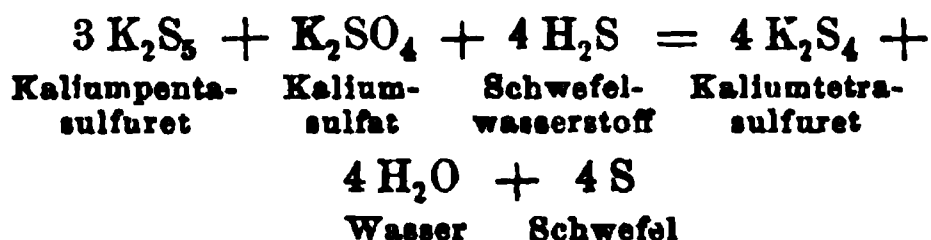
**Frage 68.** Was ist von dem Kaliumtetrasulfid zu erwähnen?

**Antwort.** Das Vierfach-Schwefelkalium, Kaliumquatersulfuret oder Kaliumtetrasulfid =  $K_2S_4$  bildet sich, wenn Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes Kaliumsulfat bis zur Beendigung der

**Erkl. 184.** Kaliumtetrasulfid entsteht auch, wenn man über die aus 1 Teil Pottasche und 2 Teilen Schwefel beim Glühen erhaltene Schmelze, welche hauptsächlich aus Kaliumpentasulfid und Kaliumsulfat gemäss der Gleichung:



besteht, so lange Schwefelwasserstoff leitet, bis kein Wasser- und kein Schwefeldampf mehr entweicht, bis also alles Kaliumpentasulfuret und Kaliumsulfat nach der Gleichung:



in Kaliumtetrasulfuret übergeführt ist.

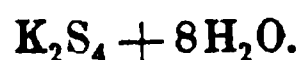
**Erkl. 185.** Eine wässrige Lösung von Vierfachschwefelkalium lässt sich auch gewinnen, wenn man eine Lösung von Kaliummonosulfid mit einer solchen Menge Schwefel kocht als der für die Entstehung von Tetrasulfid gültigen Gleichung:



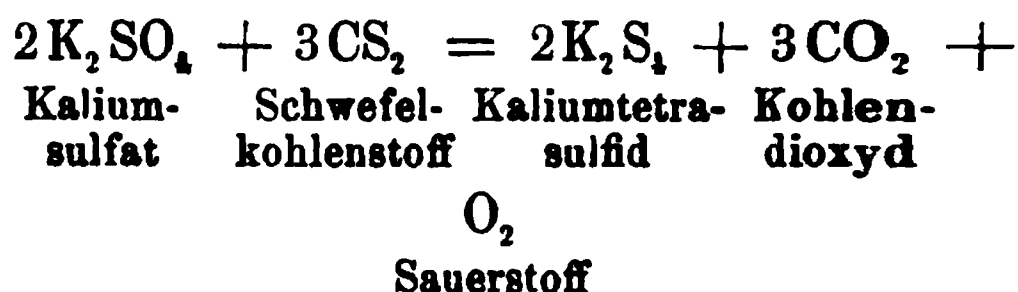
entspricht, d. h. auf 1 Teil Kaliumsulfid etwas weniger als 1 Teil Schwefel anwendet.

Dampft man die hierbei erhaltene Flüssigkeit ein, so kristallisiert zuletzt in dünnen, orangefarbenen Blättchen das zweifach gewässerte Tetrasulfuret  $\text{K}_2\text{S}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

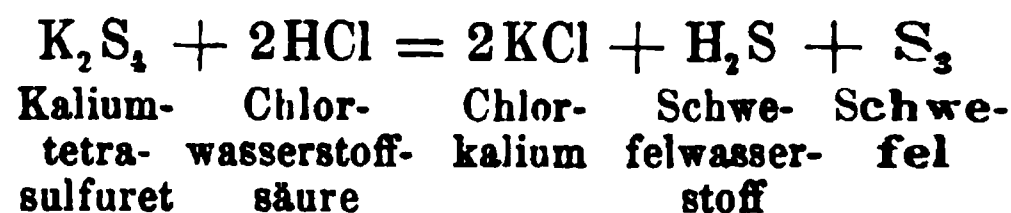
Aus einer konzentrierten, wässrigen Tetrasulfidlösung fällt absoluter Alkohol ein bräunliches Oel von der Zusammensetzung:



Kohlendioxydentwicklung geleitet wird<sup>1)</sup>, entsprechend der Gleichung:



Das Vierfach-Schwefelkalium ist eine gelb- oder rotbraune, kristallinische, in Wasser leicht lösliche Masse, welche vermittelst Säuren unter Schwefelabscheidung und Schwefelwasserstoffentwicklung zerlegt wird; bei der Behandlung mit Salzsäure verwandelt es sich nach der Gleichung:



in Chlorkalium unter Ausscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefelwasserstoff.

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 184 und 185.

## 5). Ueber das Fünffach-Schwefelkalium oder Kaliumpentasulfid im allgemeinen.

Formel =  $\text{K}_2\text{S}_5$ . Molekulargewicht = 238.

**Frage 69.** Was ist von dem Kaliumpentasulfid bemerkenswert?

**Antwort.** Fünffach-Schwefelkalium, Kaliumpentasulfid, Kaliumquinqües- oder Kaliumpersulfuret =  $\text{K}_2\text{S}_5$  entsteht immer, wenn man eine niedrigere Schwefelkaliumverbindung mit überschüssigem Schwefel zusammenschmilzt und schliesslich den freien Schwefel abdestilliert.

Es ist eine gelbbraune Masse, welche an der Luft leicht Wasser anzieht, sich dabei dunkler färbt, klebrig wird, zu einer strahlig-kristallinischen Masse erstarrt

**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

**Bemerkt sei hier nur:**

- 1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.**
- 2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.**
- 3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.**
- 4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem Abonnementspreise von 25 Pfg. pro Heft.**
- 5). Die Reihenfolge der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.**
- 6). Das Werk enthält Alles, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.**
- 7). Das Werk ist ein praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch für Lehrer und Examinatoren, das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch für Fachleute und Techniker jeder Art.**
- 8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.**

---

**Das vollständige**

## **Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte**

**kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.**

---

**Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.**

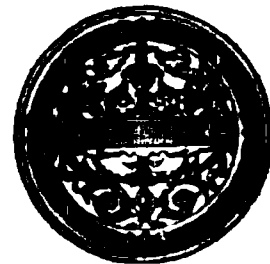




**715. Heft.**

**Preis  
des Heftes  
85 Pf.**

**Chemie**  
und chemische Technologie.  
Forts. v. Heft 714. — Seite 65—80.



**Vollständig gelöste**  
**Aufgaben-Sammlung**

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —  
mit  
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten  
erläutert durch

**viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,**  
aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für  
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.  
zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur Fortthilfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung  
der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse  
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

**Chemie und chem. Technologie**

nach dem System Kleyer bearbeitet  
von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 714. — Seite 65—80.

**Inhalt:**

Ueber die sog. Schwefellebern des Kaliums. — Ueber die Verbindung des Kaliums mit Schwefel und Wasserstoff. — Ueber das Kaliumsulfhydrat oder Schwefelwasserstoffkalium. — Ueber die Verbindungen des Kaliums mit Schwefel und Sauerstoff. — Ueber die Kaliumsalze der Phosphorsäuren, über die Kaliumphosphate. — Ueber die arsen- und arsenigsauren Kaliumsalze, die Kaliumarsenate und -arsenite. — Ueber die Kaliumsalze der Antimonsäuren.

**Stuttgart 1890.**

**Verlag von Julius Maier.**

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann

**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

# PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Hefen zu dem billigen Preise von 25  $\mathfrak{S}$  pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Theile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Hefen für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Theils der mathematischen Disciplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit übrig bleibt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehalten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

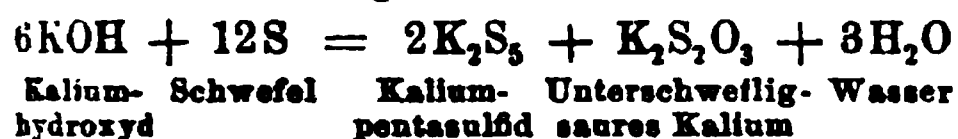
Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapital lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

**Stuttgart.**

**Die Verlagshandlung.**

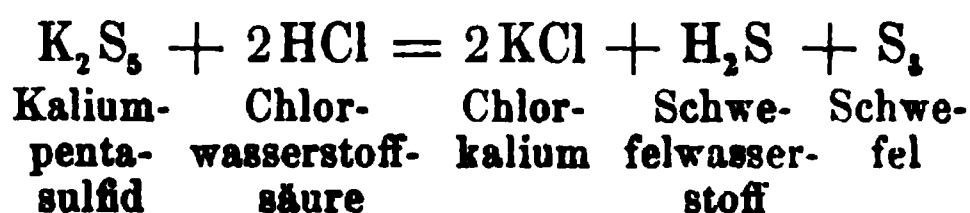
**Erkl. 186.** Um wässerige Lösungen von Kaliumpentasulfid darzustellen, kocht man Kalilauge mit überschüssigem Schwefel, wobei sich nach der Gleichung:



Kaliumpentasulfid und unterschwefligsaures Kalium bilden.

und unter weiterer Aufnahme von Wasser zuletzt zu einer gelbbraunen Lösung zerfließt, welche alle Eigenschaften der Polysulfuretösungen<sup>1)</sup> besitzt. Die wässerigen Lösungen von Pentasulfid lösen in der Hitze noch mehr Schwefel, welchen sie jedoch beim Erkalten wieder ausscheiden.

Von Säuren wird das Kaliumpentasulfid im festen Zustande und in Lösungen unter Schwefelabscheidung und Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 186.

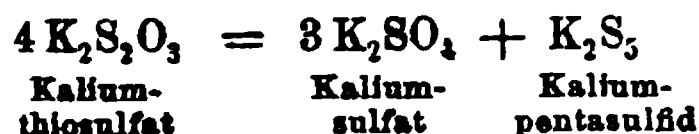
## 12). Ueber die sog. Schwefellebern des Kaliums.

**Frage 70.** Was ist über die Darstellung und Eigenschaften der Kalischwefellebern hauptsächlich anzuführen?

**Erkl. 187.** Das beim Zusammenschmelzen von Kaliumkarbonat mit Schwefel entweichende Kohlendioxyd verursacht ein starkes Aufschäumen des Gemisches; aus diesem Grunde müssen zu der Operation grosse Gefässe verwandt werden.

**Erkl. 188.** Ob Tri-, Tetra- oder Pentasulfid beim Zusammenschmelzen von Pottasche mit Schwefel entsteht, hängt von den zur Reaktion angewandten Substanzmengen ab; nimmt man auf 5 Gewichtsteile Pottasche 3 Teile Schwefel, so entsteht fast ausschliesslich Trisulfid, während bei Anwendung von 5 Teilen Kaliumkarbonat auf 4 Teile Schwefel Tetrasulfid und aus gleichen Teilen beider Reagentien vorwiegend Pentasulfid gebildet wird.

**Erkl. 189.** Wenn man nach Beendigung der Kohlendioxydentwicklung die aus kohlen-saurem Kalium und Schwefel gewonnene Schmelze bis zum Glühen erhitzt, so enthält die Schwefelleber mehr oder weniger grosse Mengen von Kaliumsulfat, weil das Kaliumthiosulfat bei höherer Temperatur nicht beständig ist und nach der Gleichung:



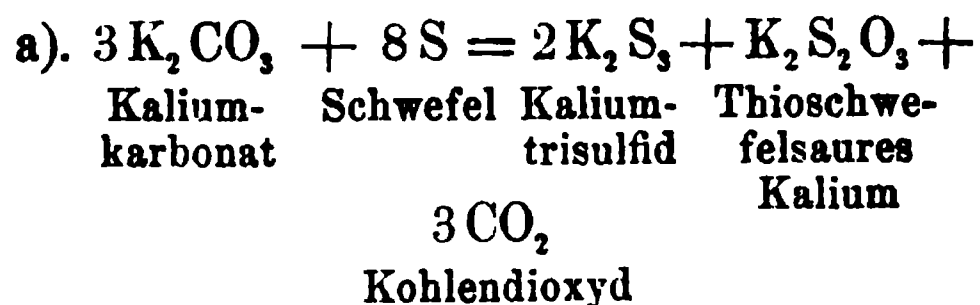
in Kaliumsulfat und Kaliumpentasulfid zerfällt.

Steffen, Chemie. II.

**Antwort.** Die verschiedenen Poly- oder Supersulfide des Kaliums bilden zusammen mit thioschwefelsaurem oder schwefelsaurem Kalium wichtige Gemenge, die sog. Kalischwefellebern, welche schon seit alter Zeit bekannt sind.

Solche Schwefellebern werden gewonnen:

1). durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit kohlen-saurem Kalium bei einer 250° nicht übersteigenden Temperatur. Diese beiden Reagentien liefern dann unter Entweichen von Kohlendioxyd<sup>1)</sup> wechselnde Gemische, bestehend aus Kaliumpolysulfid<sup>2)</sup> und thioschwefelsaurem Kalium<sup>3)</sup>, entsprechend den folgenden Gleichungen:

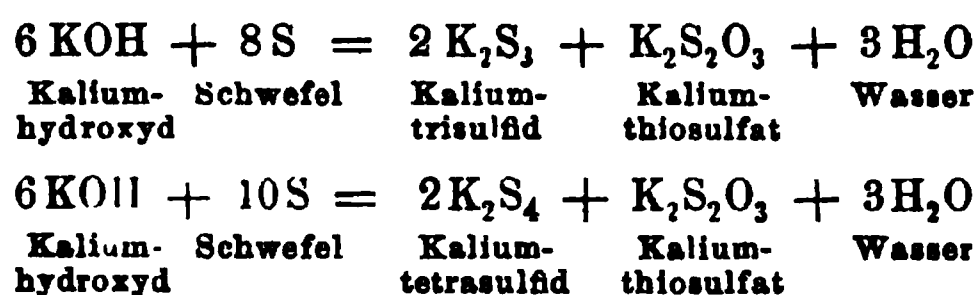


<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 187.

<sup>2)</sup> „ „ 188.

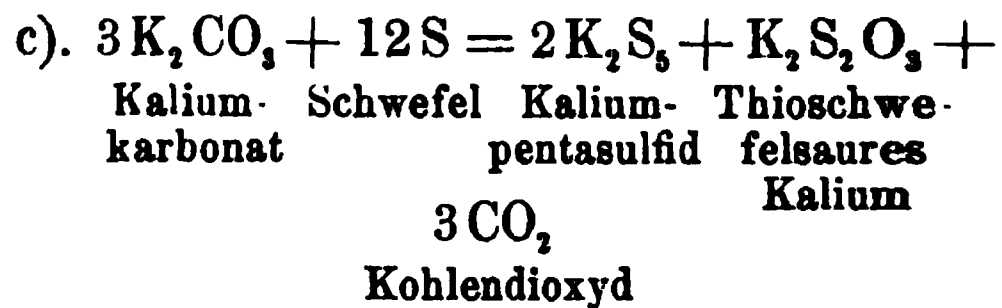
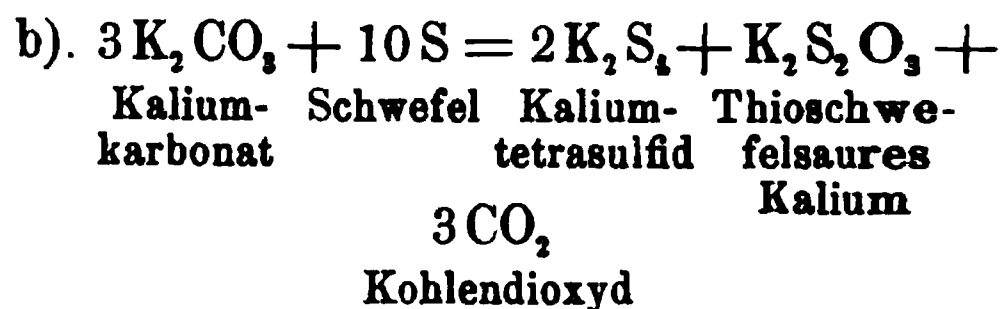
<sup>3)</sup> „ „ 189.

**Erkl. 190** Durch Eintragen von Schwefel in heisse, konzentrierte Kalilauge lässt sich auch eine Schwefelleberlösung gewinnen, welche vorwiegend Tri- oder Tetrasulfid enthält, wenn man auf 4 Teile festes Aetzkali nur 3 Teile bzw. 4 Teile Schwefel anwendet. Die Reaktionen verlaufen alsdann nach den Gleichungen:

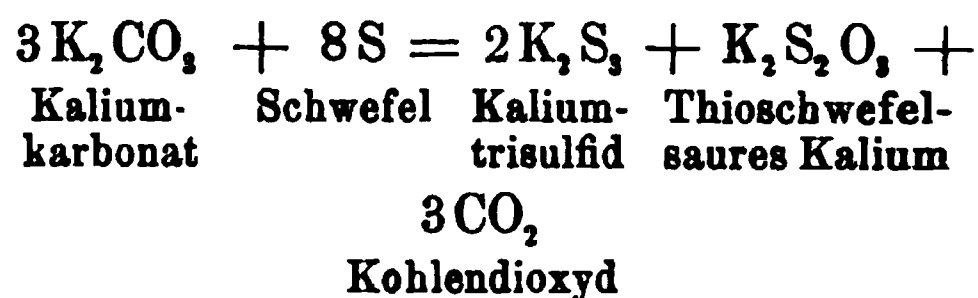


**Erkl. 191.** Der Name Schwefelleber ist darauf zurückzuführen, dass das mit diesem Namen bezeichnete Präparat eine leberbraune Farbe besitzt.

**Erkl. 192** Die Kalischwefelleber ist seit den ältesten Zeiten bekannt. Bereits *Geber* (im 8. Jahrhundert) wusste, dass Schwefel in Alkali sich auflöst. *Albertus Magnus* fand weiter, dass Schwefel mit Alkali zusammengeschmolzen werden kann, und *Basilius Valentinus* beschreibt die Darstellung dieser Verbindung, der er wegen ihres Aussehens den Namen *hepar sulphuris salinum seu alkalinum* (von *hepar* = Leber, also Salz- oder Kalischwefelleber) beilegt. Lange Zeit hielt man dieselbe für eine Vereinigung von Aetzkali mit Schwefel und bezeichnete sie darauf hin auch als *Kali sulfuratum* = Schwefelkali. Erst *Vauquelin* und *Berselius* erklärten 1871 den bei der Bildung von Schwefelleber stattfindenden chemischen Prozess. — Von fremden Namen der Schwefelleber sind zu erwähnen: englisch = *Liver of sulphur*; französisch = *Sulfure de potasse, foie de soufre*; schwedisch = *Svafvellever* etc.

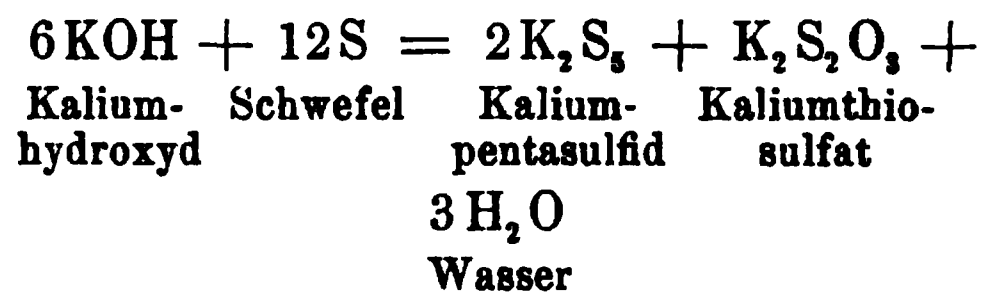


2). wenn man 3 Teile Kaliumkarbonat mit 1½ bis 2 Teilen Schwefel unter Zusatz von 1 Teil Wasser in einem eisernen Gefässe unter Umrühren zur Trockne verdampft. Nach der Gleichung:



entsteht hierbei vorwiegend Kaliumtrisulfid neben unterschwefligsaurem Kalium.

3). durch allmähliches Eintragen von Schwefelblumen<sup>1)</sup> in eine konzentrierte Lösung von Kaliumhydroxyd, welche in einem gusseisernen Kessel zum Sieden erhitzt ist. Wird so viel Schwefel angewandt, als sich löst, so enthält die dabei entstandene, braungelbe Lösung hauptsächlich Kalumpentasulfid, dessen Bildung durch die Gleichung:



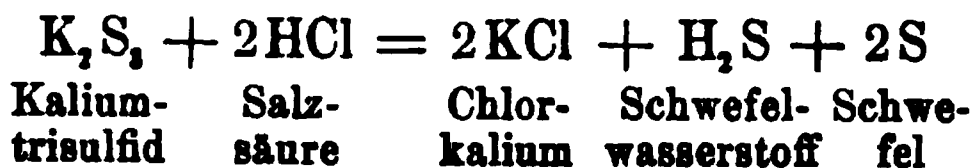
ausgedrückt wird.

Die Schwefellebern<sup>2)</sup> bilden leberbraune Massen, welche sich in Wasser mit braungelber Farbe fast ohne Rückstand auflösen. Setzt man zu der wässrigen Lösung Mineralsäuren, z. B. Salzsäure hinzu, so wird zunächst das in der Schwefelleber enthaltene Polysulfid zerlegt, wobei Schwefelwasserstoff entwickelt wird und Schwefel sich in sehr fein verteiltem

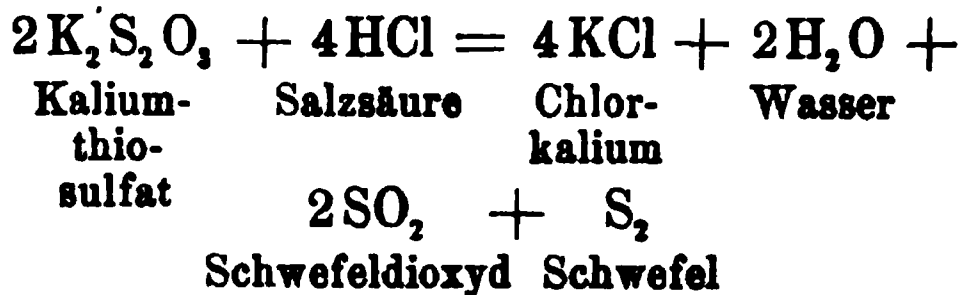
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 190.

<sup>2)</sup> „ „ 191 und 192.

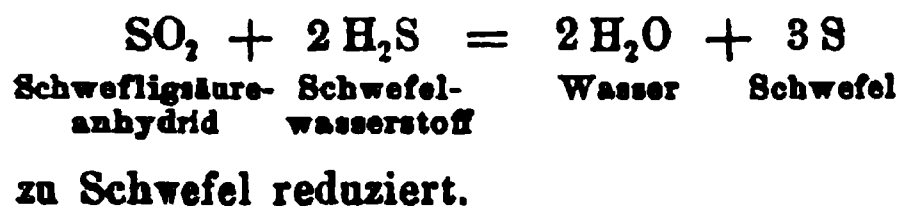
Zustände, als sog. Schwefelmilch, ausscheidet:



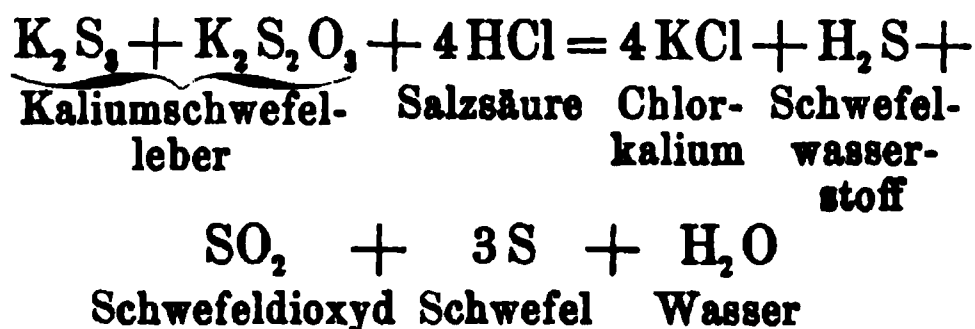
War zur Zersetzung der Schwefelleber überschüssige Säure angewandt, so wird auch das unterschweflige Kalium verändert und zwar entsprechend der Gleichung:



**Erkl. 193.** Das bei der Behandlung der Schwefelleber mit verdünnten Säuren frei werdende Schwefeldioxyd wird von dem gleichzeitig entstehenden Schwefelwasserstoff nach der Gleichung:

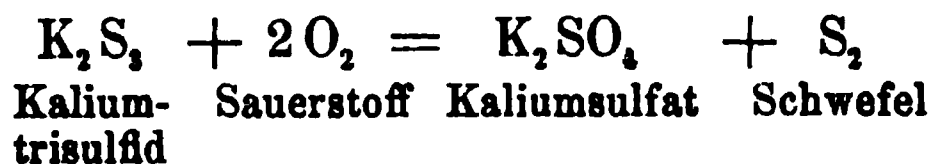
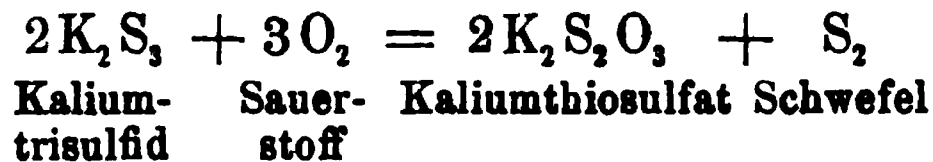


in Chlorkalium, Schwefeldioxyd und Schwefel übergeführt, so dass der gesamte Prozess der Einwirkung von Säuren auf Schwefelleber — bei Anwendung von Salzsäure — im Sinne folgender Gleichung <sup>1)</sup>:



verläuft.

Die Schwefelleber zieht an der Luft <sup>2)</sup> begierig Feuchtigkeit an und absorbiert den atmosphärischen Sauerstoff, wodurch das Polysulfid schnell in thioschwefelsaures und schwefelsaures Kalium verwandelt wird:



Sie dient zur Darstellung von fein vertheiltem Schwefel, der sog. Schwefelmilch, und findet vielfache Anwendung zu Schwefelbädern.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 193.

<sup>2)</sup> „ „ 194.

### 13). Ueber die Verbindung des Kaliums mit Schwefel und Wasserstoff.

**Frage 71.** Was ist über die Verbindbarkeit des Kaliums mit Schwefel und Wasserstoff bekannt?

**Antwort.** Kalium vermag mit Schwefel und Wasserstoff nur eine Verbindung: das Kaliumsulfhydrat oder Schwefelwasserstoffkalium = KSH zu bilden.

---

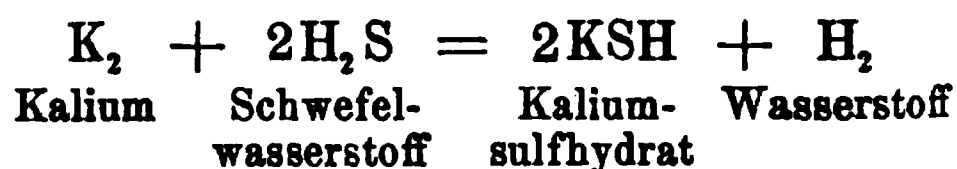
#### Ueber das Kaliumsulfhydrat oder Schwefelwasserstoffkalium im allgemeinen.

Formel = KSH. Molekulargewicht = 72,0.

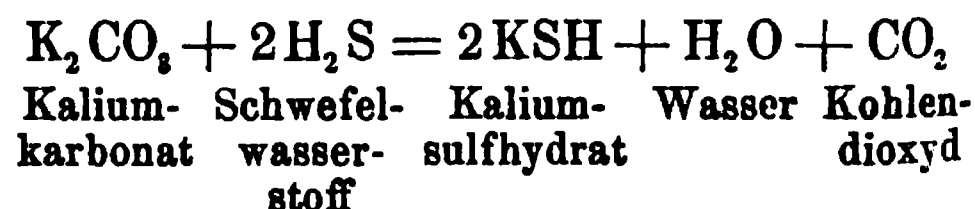
**Frage 72.** Wie entsteht Kaliumsulfhydrat?

**Antwort.** Kaliumsulfhydrat, Kaliumhydrosulfid oder Schwefelwasserstoffkalium <sup>1)</sup> = KSH entsteht:

1). beim Glühen von metallischem Kalium im Schwefelwasserstoffstrome nach der Gleichung:



2). wenn über Kaliumkarbonat, welches fast bis zur Rotglut erhitzt ist, solange Schwefelwasserstoff geleitet wird, bis sich kein Wasser und kein Kohlendioxyd mehr entwickelt. Nach der Gleichung:



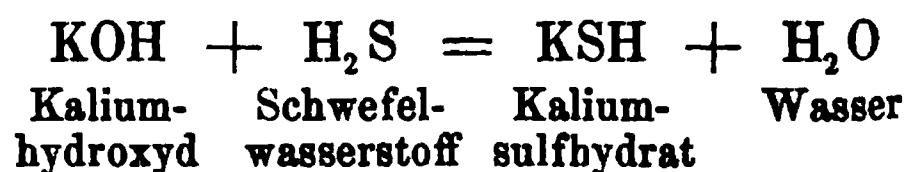
**Erkl. 195.** Das Kaliumsulfhydrat = KSH leitet sich von Schwefelwasserstoff H<sub>2</sub>S ab, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch Kalium ersetzt ist, und kann als das Kaliumsalz des Schwefelwasserstoffs betrachtet werden, welcher wegen der Fähigkeit, rotes Lackmuspapier zu bläuen, als schwache Säure aufzufassen ist <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Bd. I Antw. der Frage 510 Seite 500.

wird hierbei das Kaliumkarbonat in Kaliumsulfhydrat übergeführt unter gleichzeitiger Bildung von Wasser und Kohlendioxyd.

In wässriger Lösung bildet es sich.

3). beim Sättigen von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff:



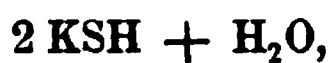
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 195.

---



**Frage 73.** Welche Eigenschaften besitzt das Kaliumsulfhydrat?

**Erkl. 196.** Ausser dem nach 1 und 2 entstehenden wasserfreiem Kaliumsulfhydrat existiert noch das sog. gewässerte von der Zusammensetzung:

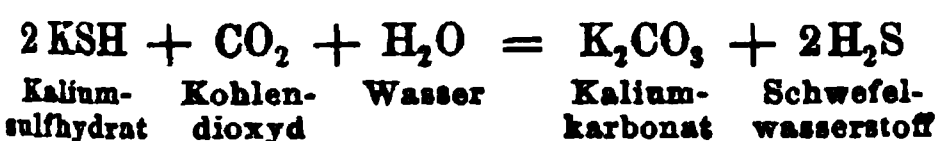


welches sich in farblosen Rhomboedern ausscheidet, sobald mit Schwefelwasserstoff gesättigte Kalilauge, im Vakuum neben Chlorcalcium und Kalistückchen, also wasserentziehenden Substanzen, verdunstet wird.

**Erkl. 197.** Die Gelbfärbung wässriger Kaliumsulfhydratlösungen an der Luft ist darauf zurückzuführen, dass der Sauerstoff der letzteren gemäss der Gleichung:

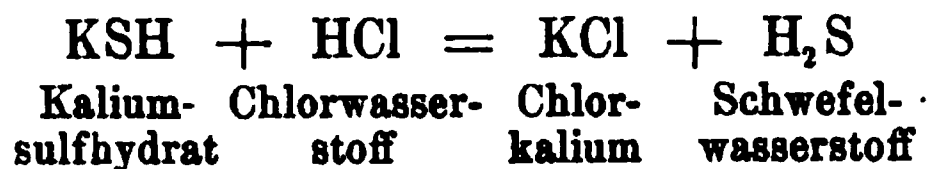


das Kaliumsulfhydrat in Kaliumpentasulfid überführt, welches seinerseits sich im Wasser mit gelber Farbe löst. Daneben wird durch das Kohlensäuregas der Luft ein Teil des Kaliumsulfhydrats nach der Gleichung:



unter Schwefelwasserstoffentwicklung in Kaliumkarbonat verwandelt.

**Antwort.** Das wasserfreie<sup>1)</sup> Kaliumsulfhydrat stellt eine braune Masse dar, welche bei der Behandlung mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt:



Es zerfliesst schnell an der Luft und bildet mit Wasser eine farblose Lösung. Dieselbe verhält sich in ihren Reaktionen derjenigen gleich, welche durch Sättigen von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff erhalten wird.

Das sog. gewässerte Kaliumsulfhydrat<sup>2)</sup> von der Zusammensetzung  $2\text{KSH}, \text{H}_2\text{O}$  bildet farblose Rhomboëder, ist leicht zerfliesslich, von alkalischer Reaktion und schwach ätzenden Eigenschaften. Erst bei  $170-200^\circ$  entweicht das Kristallwasser.

Wässrige Lösungen von Kaliumsulfhydrat besitzen alkalische Reaktion und bitteren Geschmack, zersetzen sich beim Kochen unter Schwefelwasserstoffentwicklung und färben sich beim Stehen an der Luft gelb<sup>3)</sup> unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 196.

<sup>2)</sup> „ „ 196.

<sup>3)</sup> „ „ 197.

## 14). Ueber die Verbindungen des Kaliums mit Schwefel und Sauerstoff.

**Frage 74.** Welche Verbindungen vermag das Kalium mit Schwefel und Sauerstoff zu bilden und was ist über die Kaliumsalze der verschiedenen Schwefelsäuren anzuführen?

**Antwort.** Die Kaliumsalze der verschiedenen Schwefelsäuren sind fast sämtlich dargestellt und entsprechen die wichtigsten folgenden Formeln:

- 1).  $\text{K}_2\text{SO}_3$  = schwefligsaures Kalium,
- 2).  $\text{KHSO}_3$  = saures schwefligsaures Kalium,
- 3).  $\text{K}_2\text{SO}_4$  = schwefelsaures Kalium,
- 4).  $\text{KHSO}_4$  = saures schwefelsaures Kalium,
- 5).  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  = pyroschwefelsaures Kalium,

**Erkl. 198.** Leitet man Schwefligsäuregas in eine heiss gesättigte Lösung von Kaliumkarbonat, bis alles Kohlendioxyd verdrängt ist, so entsteht eine grüne Lösung von „pyroschwefligsaurem Kalium“ =  $K_2S_2O_5$ , welches schliesslich in tafelförmigen, glänzenden, luftbeständigen Kristallen ausfällt. Dieselben sind in Wasser schwer löslich und zerfallen beim Erhitzen in Kaliumsulfat, Schwefel und Schwefeldioxyd entsprechend der Gleichung:

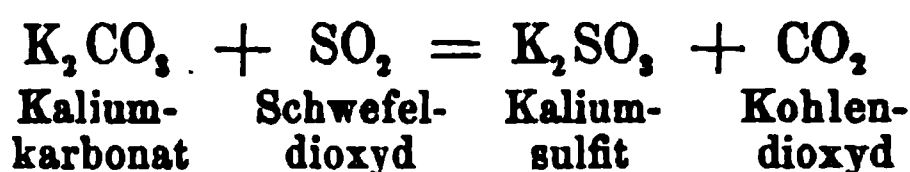


Auf Grund dieser Zersetzung hat man die obige Formel für dieses Salz angenommen; im übrigen ist es nur wenig untersucht.

**Erkl. 199.** Das Kaliumsulfat ( $K_2SO_4$ ) ist seit dem 14. Jahrhundert bekannt und wurde anfangs aus dem Rückstande bei der Scheidewasser- d. i. Salpetersäuregewinnung, später aus dem Weinstein, dem durch Glühen von Weinstein erhaltenen kohlensauren Kalium, mittels Schwefelsäure dargestellt. Bis ins 17. Jahrhundert wurde es der damaligen Auffassung entsprechend als Verbindung eines sauren mit einem basischen Salze betrachtet und *Sal duplicatum* (von *Sal* = Salz und *duplicatus* = verdoppelt, also = Doppelsalz) genannt. Erst *Stahl* erkannte 1720 dessen wahre Zusammensetzung.

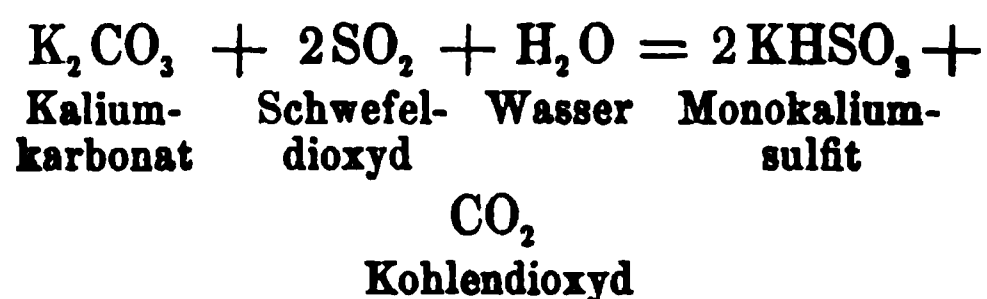
- 6).  $K_2S_2O_3$  = unterschwefligsaures Kalium,
- 7).  $K_2S_2O_6$  = dithionsaures Kalium,
- 8).  $K_2S_3O_6$  = trithionsaures Kalium,
- 9).  $K_2S_4O_6$  = tetrathionsaures Kalium.

1). Das **neutrale schwefligsaure Kalium**, normale Kaliumsulfit oder Bikaliumsulfit =  $K_2SO_3$  bildet sich, wenn solange Schwefeldioxyd in eine verdünnte<sup>1)</sup> Lösung von Kaliumkarbonat geleitet wird, bis alles Kohlendioxyd ausgetrieben ist. Aus der nach der Gleichung:



entstandenen Lösung von neutralem schwefligsaurem Kalium kristallisiert dann beim Verdunsten lassen im Exsikkator das neutrale Kaliumsulfit =  $K_2SO_3 + 2H_2O$  in grossen, monoklinen Pyramiden aus, welche in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich sind, an der Luft langsam zerfliessen, bitter schmecken und alkalisch reagieren.

2). Das **saure schwefligsaure Kalium**, primäre schwefligsaure Kalium, zweifach schwefligsaure Kalium oder Monokaliumsulfit =  $KHSO_3$  wird erhalten, wenn man eine konzentrierte Lösung von Pottasche mit Schwefeldioxyd übersättigt und die entstandene Lösung mit Alkohol versetzt. Letzterer fällt das nach der Gleichung:



entstandene Monokaliumsulfit als nadel-förmige Kristallmasse aus, welche nach schweflicher Säure schmeckt, neutral reagiert und an der Luft unter Entwicklung von Schwefligsäuregas zerfällt.

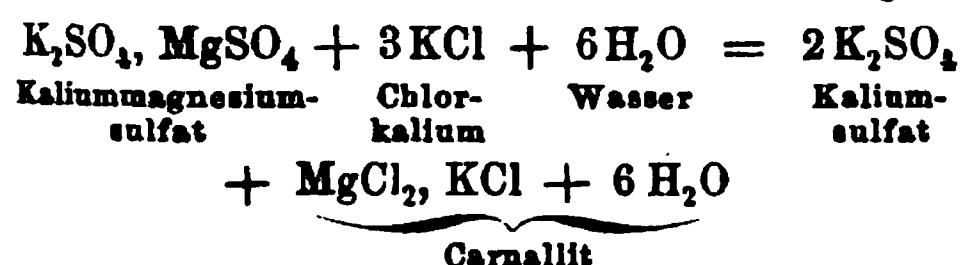
3). Das **schwefelsaure Kalium**<sup>2)</sup>, neutrale oder gesättigte Kaliumsulfat oder Dikaliumsulfat =  $K_2SO_4$  entsteht unter anderem:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 198.

<sup>2)</sup> „ „ 199.

**Erkl. 200.** Das Kaliumsulfat wird jetzt nie mehr aus Kaliumhydrat oder Kaliumkarbonat bereitet, weil es bei zahlreichen Prozessen der chemischen Grossindustrie als Nebenprodukt abfällt und auf diese Weise der Preis desselben ein so geringer ist, dass eine Gewinnung aus den theuern Materialien: Kaliumhydrat und Kaliumkarbonat sich nicht lohnen würde. In grossen Mengen wird es als Nebenprodukt bei der Reinigung der Pottasche, namentlich aber bei der Verarbeitung der Stassfurter und der im Meerwasser enthaltenen Salze gewonnen.

In der Natur kommt das Kaliumsulfat als Kainit von der Zusammensetzung  $K_2SO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $MgCl_2 + 6H_2O$  in Stassfurt, Kalucz und anderen salzreichen Gegenden vor. Um aus demselben Kaliumsulfat zu gewinnen, lässt man ihn an der Luft liegen, wobei das äusserst hygroskopische Magnesiumchlorid allmählich als Lauge abfliesst. Der aus Kalium- und Magnesiumsulfat bestehende Rückstand wird durch Behandeln mit kochendem Wasser zerlegt; beim Erkalten scheidet sich der grösste Teil des (schwer löslichen) Kaliumsulfats ab.— Das Magnesiumkaliumsulfat kann aber auch durch Zusatz von Chlorkalium zersetzt werden, nur muss man von letzterem gerade so viel anwenden, dass sich der auch in kaltem Wasser leicht lösliche Carnallit nach der Gleichung:



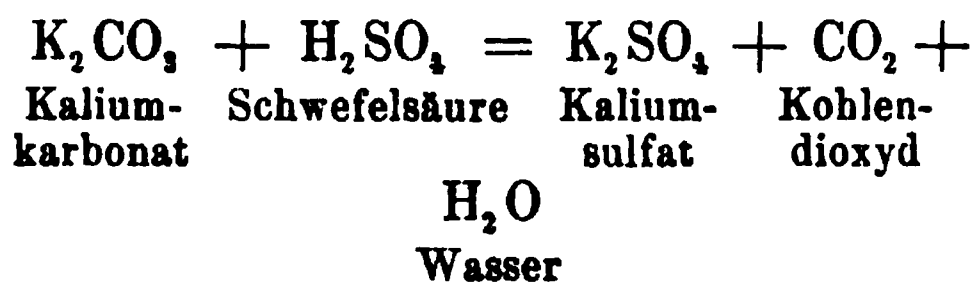
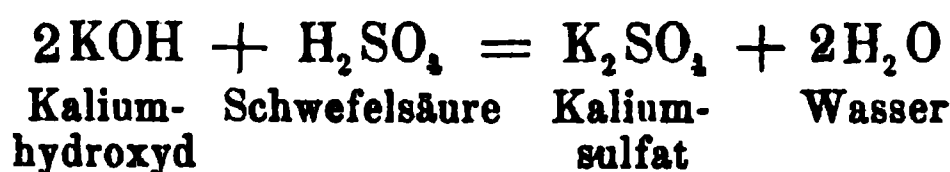
bildet; das schwerer lösliche Kaliumsulfat fällt dagegen aus.

**Erkl. 201.** Das Kaliumsulfat wird in grossen Mengen technisch bei der Darstellung von Pottasche aus Chlorkalium nach dem *Leblancs*chen Prozesse als Zwischenprodukt dargestellt.

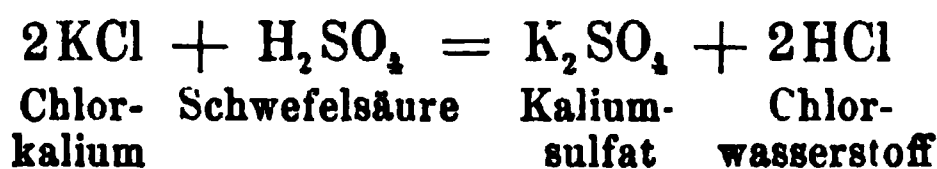
**Erkl. 202.** Als Abführmittel findet das Kaliumsulfat in der Medizin heute nur noch beschränkte Anwendung, da an seine Stelle das weit billigere und gleich wirkende Natriumsulfat getreten ist. Nur in der Tierheilkunde wird das Kaliumsulfat noch häufiger verwendet.

In früherer Zeit stand das Kaliumsulfat in hohen Ehren. Von älteren und fremden Namen desselben sind zu erwähnen: „Doppelsalz“, „Vitriolierter Weinstein“, lateinisch = *Arcanum duplicatum*, *Panacea holsiatica*, *Sal de doobus*, *Sal polychrestum Glaseri*, *Tartarus vitriolatus*, *Specificum Paracelsi*, *Sulfas potassicus*, *Nitrum fixum Schroederi* u. s. w., englisch = *Sulfate of potash*; französisch = *Sulfate de potasse*; schwedisch = *Svafvelsyrad Kali*; russisch = *Sernokisloi Kali* u. s. w.

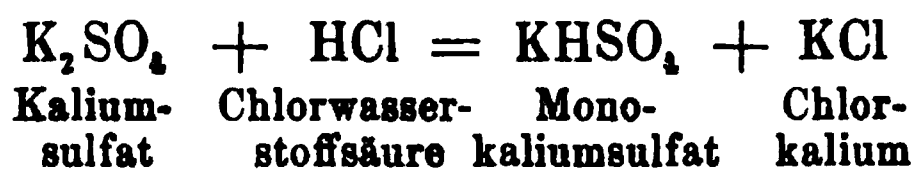
a). durch Neutralisation von Kaliumhydroxyd oder Kaliumkarbonat <sup>1)</sup> mit Schwefelsäure:



b). durch Erhitzen von Chlorkalium mit Schwefelsäure in sog. Flammenöfen <sup>2)</sup> bei der technischen Gewinnung von Kaliumkarbonat:



Das neutrale Kaliumsulfat kristallisiert wasserfrei in kleinen, harten, rhombischen Pyramiden, welche bei Glühhitze schmelzen und verdampfen, beim Erkalten kristallinisch erstarren. Es ist in Wasser nicht sehr leicht löslich, indem bei gewöhnlicher Temperatur 100 Teile Wasser nur 10 Teile des Salzes aufzulösen vermögen. Beim Behandeln mit Salzsäure oder anderen starken Säuren wird die Hälfte des in ihm enthaltenen Kaliums durch Wasserstoff ersetzt unter Bildung von saurem schwefelsaurem Kalium; so z. B. entsteht mit starker, überschüssiger Salzsäure nach der Gleichung:



saures Kaliumsulfat neben Chlorkalium. In früherer Zeit fand das Kaliumsulfat ausgedehnte Anwendung <sup>3)</sup> in der Medizin als Abführmittel.

4). Das saure schwefelsaure Kalium, halbgesättigte schwefelsaure Kalium, Kaliumbisulfat oder Monokaliumsulfat =  $KHSO_4$  wird hauptsächlich durch Behandeln von neutralem Kaliumsulfat mit konzentrierten Säuren gewonnen:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 200.

<sup>2)</sup> „ „ 201.

<sup>3)</sup> „ „ 202.

**Erkl. 203.** Das saure, zweifach schwefelsaure Kalium oder primäre Kaliumsulfat ( $\text{KHSO}_4$ ) führt noch die Namen: lateinisch = Kali sulfuricum acidulum, Kali bisulfuricum, Sal auri philosophicum, Salenixum; englisch = Bisulfate of potash; französisch = Bisulfate de potasse.

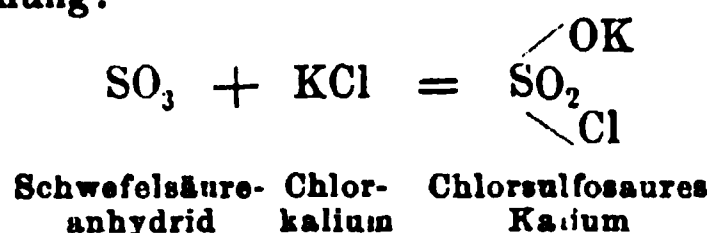
**Erkl. 204.** Ausser dem dreiviertelgesättigten Kaliumsalze  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KHSO}_4 = \text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  existiert noch das viertelgesättigte Salz von der Formel  $\text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{KH}_3(\text{SO}_4)_2$ . Dieses entsteht, wenn das normale Salz mit weniger als 5 Teilen Schwefelsäure erhitzt wird. Aus dem Gemische scheidet sich beim Erkalten das viertelgesättigte Kaliumsulfat in grossen Kristallen aus.

**Erkl. 205.** Wenn man versucht, das saure schwefelsaure Kalium aus Wasser umzukristallisieren, so scheidet sich infolge teilweiser Zersetzung zunächst das am schwersten lösliche, normale Kaliumsulfat =  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , hierauf ein dreiviertel gesättigtes Salz:  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KHSO}_4 = \text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  in monoklinen Kristallen und zuletzt das saure Salz:  $\text{KHSO}_4$  aus.

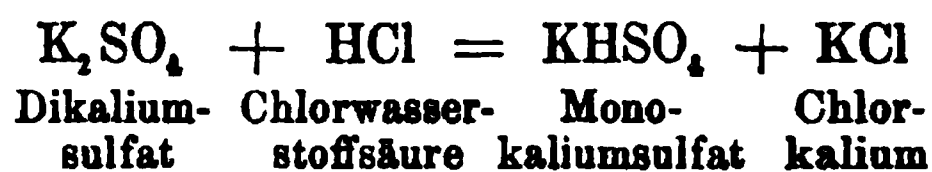
**Erkl. 206.** Das halbgesättigte pyroschwefelsaure Kalium von der Zusammensetzung  $\text{KHS}_2\text{O}_7$  kristallisiert aus einer Lösung des gesättigten pyroschwefelsauren Kaliums in konzentrierter, stark rauchender Schwefelsäure in durchsichtigen, bei  $168^\circ$  schmelzenden Nadeln. Dasselbe entsteht nach der Gleichung:



**Erkl. 207.** Das „chlorschwefelsaure Kalium“ ist ein Derivat der Chlorsulfosäure<sup>1)</sup> und entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Chlorkalium entsprechend der Gleichung:



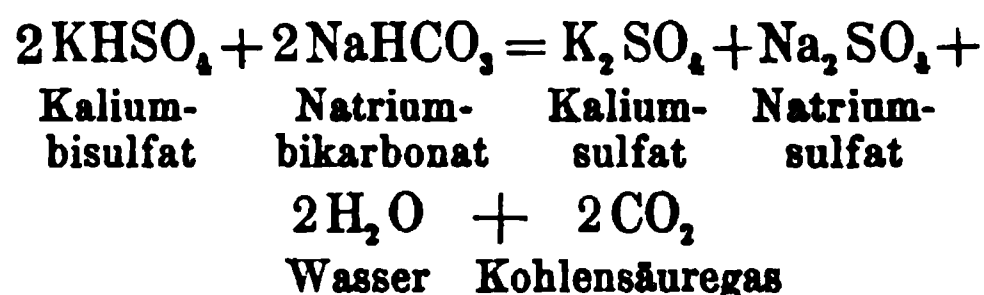
<sup>1)</sup> Siehe Frage 583 Seite 577 Bd. I.



Das saure schwefelsaure Kalium<sup>1)</sup> kristallisiert in rhombischen Pyramiden von salzig-saurem Geschmacke. Von Alkohol wird es in das im letzteren unlösliche Dikaliumsulfat und Schwefelsäure zerlegt<sup>2)</sup>:

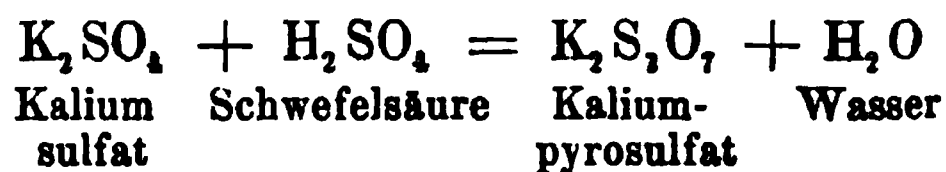


Das Kaliumbisulfat  $\text{KHSO}_4$  findet Anwendung in der chemischen Analyse zum Aufschliessen von Mineralien etc. In neuerer Zeit benutzt man es an Stelle der teuren Wein- und Zitronensäure zur Entwicklung von Kohlensäuregas bei der Darstellung von Brausegetränken im kleinen:



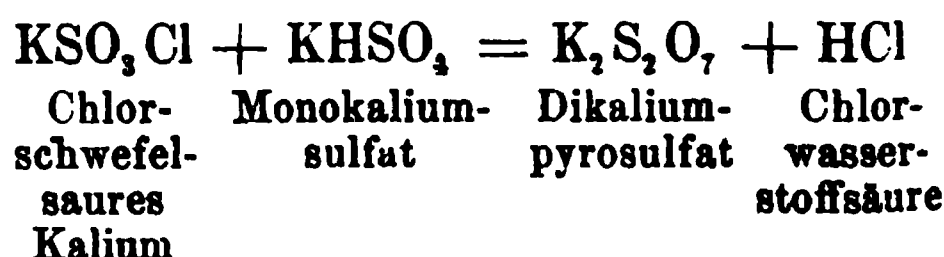
5). Das pyroschwefelsaure Kalium, Kaliumpyrosulfat, gesättigt<sup>4)</sup> pyroschwefelsaure Kalium =  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  entsteht:

a). beim Erhitzen des normalen Kaliumsulfats mit Schwefelsäure, bis die Masse bei Rotglut ruhig fliesst. Unter Entweichen von Wasser bildet sich hierbei nach der Gleichung:



das obige neutrale pyroschwefelsaure Kalium.

b). bei der Einwirkung von chlorschwefelsaurem Kalium<sup>5)</sup> auf halbgesättigtes schwefelsaures Kalium:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 203.

<sup>2)</sup> „ „ 204.

<sup>3)</sup> „ „ 205.

<sup>4)</sup> „ „ 206.

<sup>5)</sup> „ „ 207.

$$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{KHSO}_4$$

Dikaliumpyrosulfat    Wasser    Monokaliumsulfat  
löst.

**Erkl. 209.** Bis jetzt sind folgende wasserhaltige Modifikationen des unterschwefligsauren Kaliums bekannt:

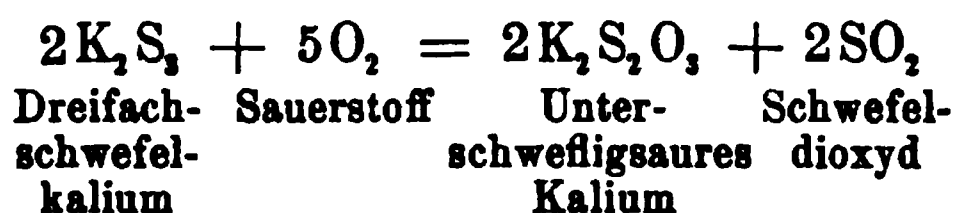
- 1).  $3 \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , dünne vierseitige Prismen bildend,
- 2).  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , in feinen Nadeln kristallisierend,
- 3).  $3 \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$  als grosse glänzende Rhomboeder.

**Erkl. 210.** Das unterschwefligsaure Kalium besitzt nur wissenschaftliches Interesse und findet in der Praxis keinerlei Anwendung, weil das analoge Natriumsalz =  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  weit billiger, ausserdem beständiger und auch viel leichter rein zu erhalten ist.

**Erkl. 211.** Ueber die Dithion- oder Unterschwefelsäure vergl. Bd. I Seite 564, Antwort auf Frage 573.

6). Das **unterschweflig- oder dithionigsaure Kalium** =  $K_2S_2O_3$  wird ausser nach dem für die analoge Natriumverbindung Bd. I Seite 563 bereits angegebenen Verfahren weiter gewonnen:

1). wenn man eine alkoholische Lösung von Dreifachschwefelkalium =  $K_2S_3$ ,<sup>1)</sup> in einer lose verschlossenen Flasche der Luft aussetzt. Dasselbe wird alsdann durch den Luftsauerstoff gemäss der Gleichung:



in unterschwefligsaures Kalium übergeführt, welches wegen seiner geringen Löslichkeit auskristallisiert und durch Waschen mit wenig Alkohol völlig frei von Kaliumsulfid erhalten wird. Je nach den Konzentrationsverhältnissen besitzt es wechselnden Wassergehalt und kommt in drei verschiedenen Formen vor<sup>2)</sup>). Alle diese sind in Wasser leicht, in Alkohol dagegen schwer löslich. Das entwässerte unterschwefligsaure Kalium verwandelt sich beim Erhitzen gegen  $220^{\circ}$  nach der Gleichung:



in Kaliumpentasulfid und Kaliumsulfat.  
Das Kaliumdithionat findet keinerlei  
praktische Anwendung<sup>3)</sup>.

7). Das dithionsaure oder unterschwefelsaure<sup>4)</sup> Kalium =  $K_2S_2O_6$  wird nach der in Bd. I Seite 564 und 565 angegebenen

<sup>1)</sup> Siehe Antwort auf Frage 572 Bd. 1 Seite 568.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 208.

2) " " 209.

210.

4) " " 211.

**Erkl. 212.** Das trithionsaure Kalium ist ein Salz der Trithionsäure, welche im I. Bd. Seite 565 eingehend besprochen ist.

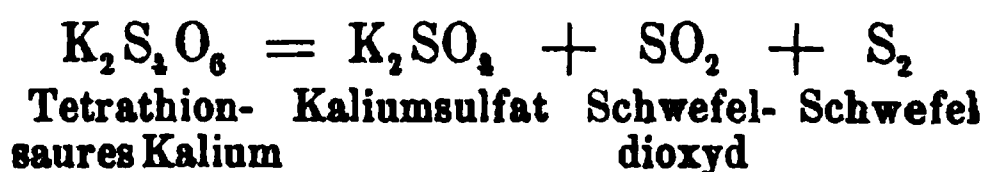
**Erkl. 213.** Ueber die Darstellung und Eigenschaften der Tetrathionsäure vergl. Bd. I Seite 567.

**Erkl. 214.** Das pentathionsaure Salz, die entsprechende Kaliumverbindung der Pentathionsäure, konnte nicht erhalten werden, weil letztere gegen Basen völlig unbeständig ist.

Methode aus dem Baryumsalz gewonnen. Dieses Kaliumsalz kristallisiert wasserfrei, ist an der Luft beständig, zersetzt sich erst bei höherer Temperatur und ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol dagegen unlöslich.

8). Das trithionsaure, niederschwefelsaure oder schwefelunterschwefelsaure <sup>1)</sup> Kalium =  $K_2S_3O_6$ , dessen Darstellung bereits in Bd. I Seite 565 beschrieben ist, kristallisiert in wasserfreien, farblosen, vierseitigen Kristallen von salzig-bitterem Geschmack und ist, wie das dithionsaure Salz, in Wasser leicht löslich, in Alkohol dagegen unlöslich.

9). Das tetrathionsaure Kalium <sup>2)</sup> =  $K_2S_4O_6$ , nach älterer Bezeichnungsweise tiefschwefelsaure oder doppeltunterschwefelsaure Kalium, ist, hinsichtlich seiner Gewinnung, bereits in Bd. I Seite 567 besprochen. Wie die übrigen Salze der Tetrathionsäure hat auch das Kaliumsalz keinerlei technische Bedeutung. Es kristallisiert wasserfrei, lässt sich in trockenem Zustande unverändert aufbewahren und zersetzt sich erst oberhalb 125° nach der Gleichung:



in Kaliumsulfat und Schwefel unter Freiwerden von Schwefeldioxyd <sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 212.

<sup>2)</sup> „ „ 213.

<sup>3)</sup> „ „ 214.

## 15). Ueber die Kaliumsalze der Phosphorsäuren, über die Kaliumphosphate.

**Frage 75.** Was ist über die Kaliumsalze der Phosphorsäuren, ihre Gewinnungsmethoden und Eigenschaften anzuführen?

**Erkl. 215.** Ueber die Zusammensetzung der verschiedenen Phosphorsäuren vergl. Bd. I, Antwort auf Frage 703.

**Antwort.** Dargestellt und untersucht sind bis jetzt folgende Kaliumphosphate <sup>1)</sup>:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 215.

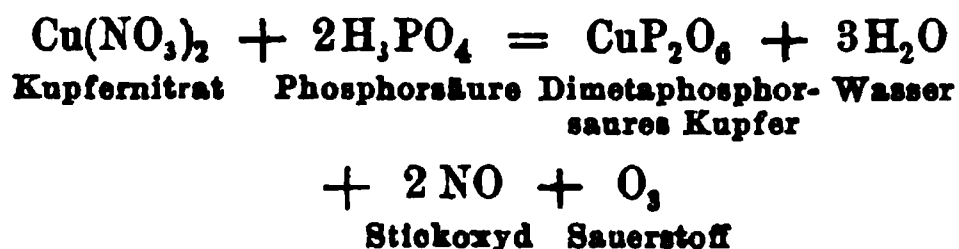


1) Siehe Erkl. 216.  
2) „ „ 217 und 218.  
3) „ „ 219 „ 220.

**Erkl. 221.** Ueber die Eigenschaften der Metaphosphorsäure vergl. Bd. I, Antwort auf Frage 708.

**Erkl. 222.** Unter „kondensierten“ Metaphosphorsäuren<sup>1)</sup> versteht man eine Zahl von Säuren, deren prozentische Zusammensetzung die gleiche wie diejenige der Metaphosphorsäure ist, welche aber andere Eigenschaften als diese besitzen und wahrscheinlich unter Zusammentritt mehrerer Moleküle Metaphosphorsäure entstanden sind.

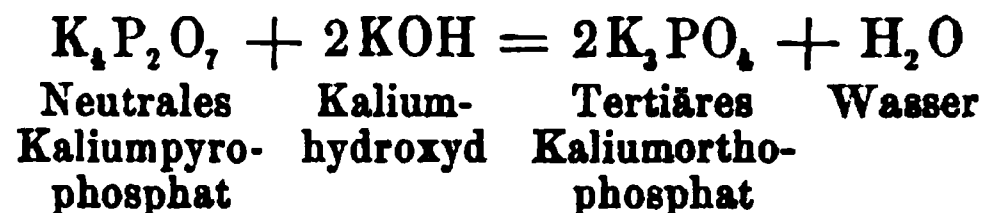
**Erkl. 223.** Dimetaphosphorsaures Kupfer ( $\text{CuP}_2\text{O}_6$ ) wird in bequemer Weise gewonnen, wenn man Kupfernitratlösung mit verdünnter Phosphorsäure mischt, zur Trockne verdampft und den Rückstand schliesslich auf  $316^\circ$  erhitzt. Diese Bildungsweise entspricht der Gleichung:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1788 Bd. I.

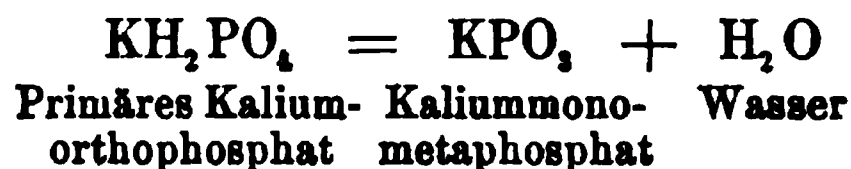
Kristallmasse von der Zusammensetzung:  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$  erstarrt.

Dieses wasserhaltige Salz löst sich leicht in Wasser; seine Lösungen reagieren stark alkalisch und sind sehr beständig, so dass man sie anhaltend erhitzen kann, ohne dass eine Umwandlung in Orthophosphat stattfindet, welche sich indessen auf Zusatz von Kaliumhydroxyd beim Eindampfen nach der Gleichung:

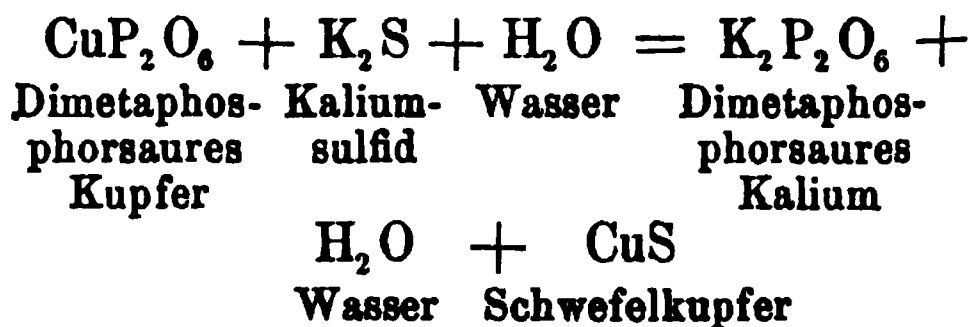


vollständig durchführen lässt.

c). Das metaphosphorsaure Kalium oder Kaliummetaphosphat<sup>1)</sup> kommt in verschiedenen Modifikationen vor, welche im wasserfreien Zustande alle die gleiche Formel:  $\text{KPO}_3$  besitzen, sich aber von verschiedenen, sog. kondensierten<sup>2)</sup> Metaphosphorsäuren ableiten. Am wichtigsten sind das mono- und dimetaphosphorsaure Kalium. Von diesen entsteht das monometaphosphorsaure Kalium ( $\text{KPO}_3$ ) durch Glühen des zweifach sauren oder primären Kaliumorthophosphats nach der Gleichung:



Dasselbe hinterbleibt beim Eindampfen seiner wässerigen Lösungen als weisses, in Wasser schwer, in Säuren, selbst verdünnten, dagegen leicht lösliches Pulver. Das dimetaphosphorsaure Kalium ( $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_6$ ) wird durch Erwärmen von dimetaphosphorsaurem Kupfer<sup>3)</sup> mit einer wässerigen Kaliumsulfidlösung gebildet:

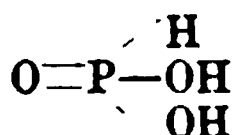


<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 221.

<sup>2)</sup> „ „ 222.

<sup>3)</sup> „ „ 223.

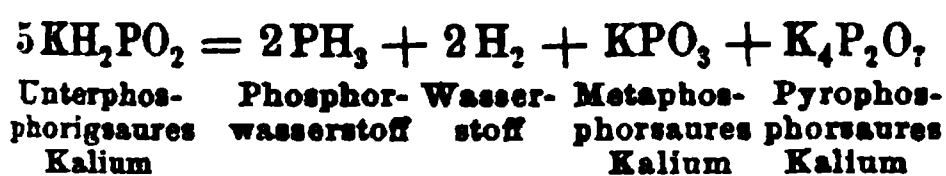
**Erkl. 224.** Da die phosphorige Säure<sup>1)</sup> die Zusammensetzung:



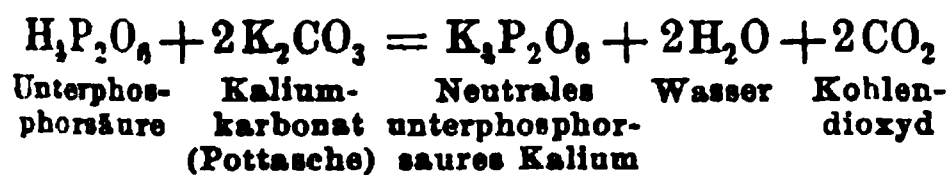
besitzt, so vermag sie zwei Reihen von Salzen (sog. Phosphite) zu bilden. Von diesen sind die Alkaliphosphite in Wasser leicht, die Phosphite der Schwermetalle dagegen schwer löslich.

**Erkl. 225.** Das saure phosphorigsaure Kalium, welchem nach *Wurtz* die Formel  $\text{K}_2\text{H}_7\text{P}_3\text{O}_9$  zukommt, kann als Doppelverbindung von 1 Molekul  $\text{K}_2\text{HPO}_3$  mit 2 Molekulan  $\text{H}_3\text{PO}_3$  betrachtet werden.

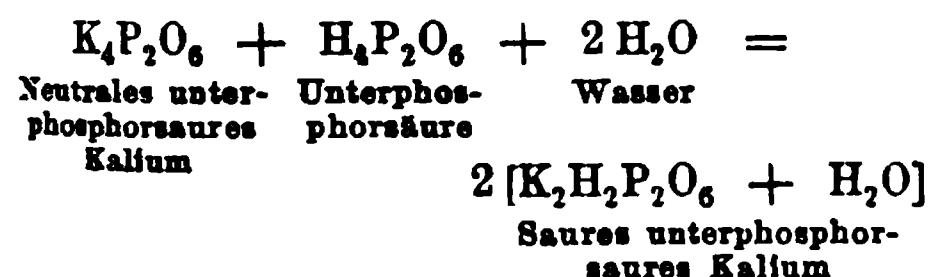
**Erkl. 226.** Die unterphosphorige<sup>2)</sup> Säure ist eine einbasische Säure und bildet in Wasser lösliche Salze sog. Hypophosphite, welche beim Erhitzen in Phosphorwasserstoff, meta- und pyrophosphorsaures Salz zerfallen:



**Erkl. 227.** Das neutrale unterphosphorsäure Kalium wird beim Sättigen einer Lösung von reiner Unterphosphorsäure mit Pottasche nach der Gleichung:



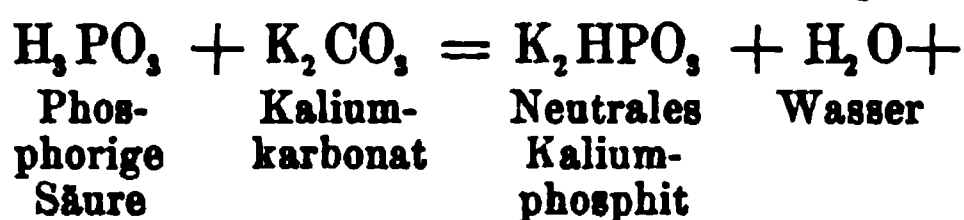
gewonnen und bildet kleine, warzige Kristalle, welche jedoch noch nicht völlig rein erhalten werden konnten. Auf Zusatz von 1 Molekul Unterphosphorsäure zu 1 Molekul dieses neutralen Salzes bildet sich entsprechend der Gleichung:



wasserhaltiges saures Kaliumsubphosphat. Dieses saure Salz besitzt nur wissenschaftliches Interesse, ist aber nicht genauer untersucht.

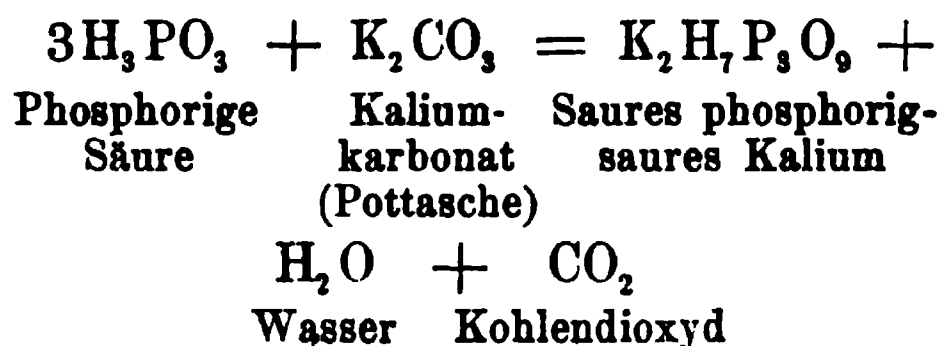
und fällt, auf Zusatz von Alkohol, als allmählich zu Kristallen erstarrendes Oel aus. Die abgepressten Kristalle sind wasserhaltig und besitzen die Zusammensetzung  $= \text{K}_2\text{P}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ . In Wasser lösen sie sich leicht zu einer neutralen, salzig-bitter schmeckenden Flüssigkeit, werden aber durch schwaches Glühen unlöslich.

d). Das phosphorigsaure Kalium, sog. gesättigte oder neutrale Kaliumphosphit<sup>1)</sup> ( $\text{K}_2\text{HPO}_3$ ) bildet sich immer beim Neutralisieren von phosphoriger Säure mit Kaliumkarbonat, nach der Gleichung:



Kohlendioxyd

Beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung im Vakuum bleibt es als zähes, nicht kristallisierbares Oel zurück. Sättigt man dagegen Phosphorigsäurelösung nur zur Hälfte oder zu einem Drittel mit Kaliumkarbonat und lässt man alsdann die Lösung verdunsten, so scheidet sich ein saures Kaliumphosphit<sup>2)</sup> als Kruste oder in Form unregelmässiger Blättchen aus, welche bei 200° schmelzen und bei 250° sich unter Phosphorwasserstoffentwicklung zersetzen. Das Entstehen dieses sauren Salzes entspricht der Gleichung:



Weniger wichtig sind das unterphosphorigsaure<sup>3)</sup> Kalium ( $\text{KH}_2\text{PO}_2$ ) und das unterphosphorsäure Kalium<sup>4)</sup>. Ersteres entsteht beim Kochen einer alkoholischen Kaliumhydratlösung mit Phosphor nach der Gleichung:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 224.

<sup>2)</sup> " " 225.

<sup>3)</sup> " " 226.

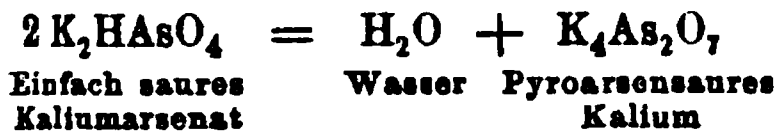
<sup>4)</sup> " " 227.

<sup>1)</sup> Siehe Bd. I, Antwort auf Frage 703.

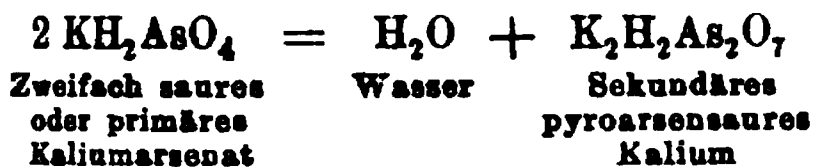
<sup>2)</sup> " " " " " " 710.



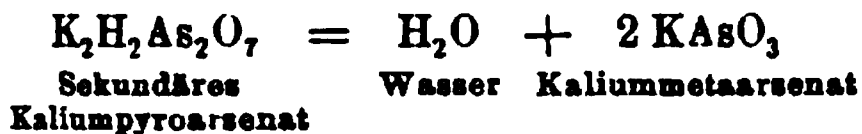
**Erkl. 232.** Von den weniger wichtigen Salzen der Pyroarsensäure, den Pyroarsenaten, entstehen die gesättigten beim starken Erhitzen der sekundären Orthoarsenate:



die sekundären beim schwachen Erhitzen der primären Orthoarsenate [170°—180°C] nach der Gleichung:



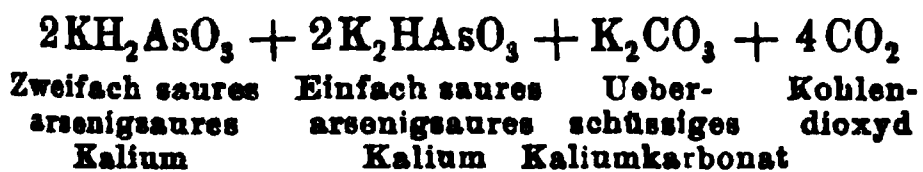
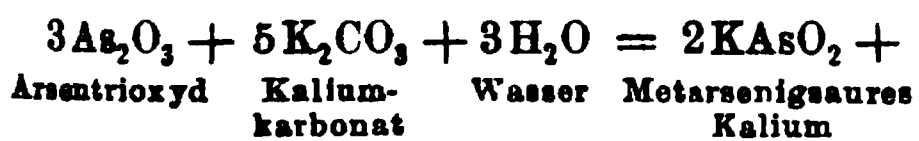
Werden diese sekundären Pyroarsenate schwach geglüht, so gehen sie nach der Gleichung:



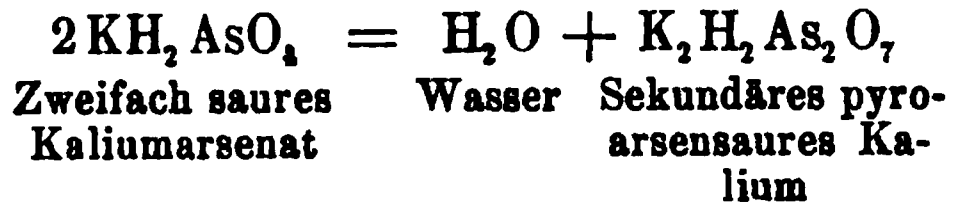
unter Wasserverlust in Metaarsenat über.

Die obigen pyro- und metaarsensauren Salze konnten indessen durch Umkristallisieren nicht gereinigt werden, weil sie in Berührung mit Wasser dieses aufnehmen und in die Orthoarsenate übergehen, aus denen sie erhalten wurden. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die freien Pyro- und Metaarsensäuren, welche nur in festem Zustande existieren, beim Lösen in Wasser sich aber in Orthoarsensäure verwandeln.

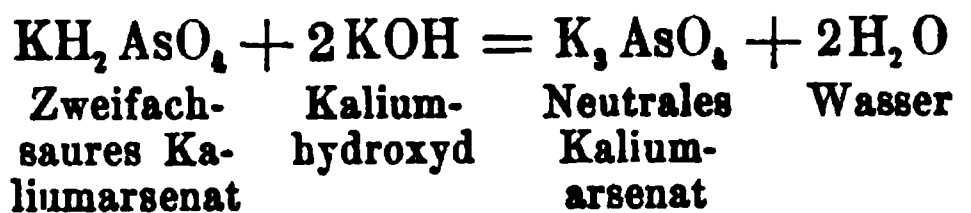
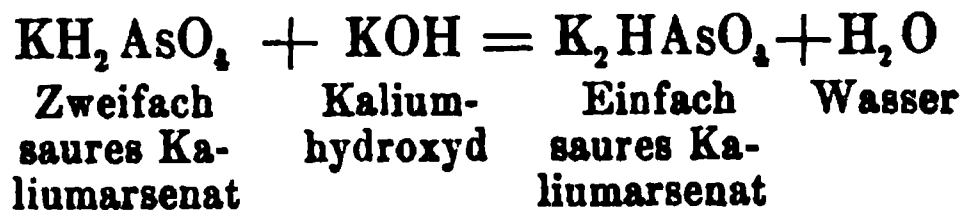
**Erkl. 233.** In der Medizin findet eine Lösung, welche hauptsächlich aus metaarsenigsaurem Kalium besteht, unter der Bezeichnung: „Liquor Kali arsenicosi“ oder „Solutio arsenicalis Fowleri“ vielfache Anwendung, namentlich bei gewissen Hautkrankheiten, Sumpffieber und bestimmten nervösen Leiden. Eine solche Lösung wird durch Erhitzen gleicher Teile Arsen trioxyd, Kaliumkarbonat und Wasser erhalten und enthält ein Gemenge von metaarsenigsaurem Kalium, einfach und zweifach saurem arsenigsaurem Kalium und überschüssigem kohlen-saurem Kalium:



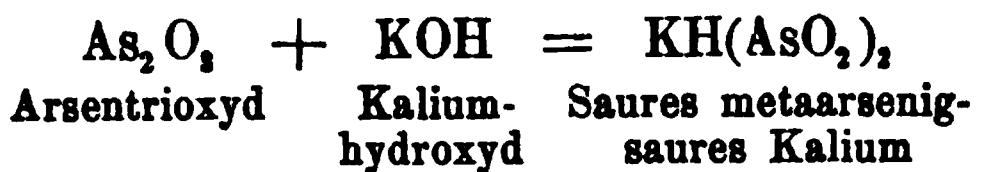
Prismen gewonnen, welche beim Erhitzen auf 180° unter Wasserverlust nach der Gleichung:



in sekundäres Kaliumpyroarsenat<sup>1)</sup> =  $\text{K}_2\text{H}_2\text{As}_2\text{O}_7$  übergehen. Auf Zusatz von Kaliumhydroxyd zu der wässerigen Lösung des obigen zweifach sauren Kaliumarsenats entstehen je nach den angewandten Kaliumhydratmengen — das einfach saure und neutrale Kaliumorthoarsenat, entsprechend den zwei Gleichungen:



b). Das saure metaarsenigsaure Kalium =  $\text{KAsO}_2 + \text{HAsO}_2$  oder  $\text{KH}(\text{AsO}_2)_2$  bildet sich bei der Einwirkung von überschüssigem Arsen trioxyd auf Kalilauge nach der Gleichung:



Dieses saure Salz fällt aus wässriger Lösung auf Zusatz von Alkohol in Form prismatischer Kristalle aus, welche die Zusammensetzung  $2 \text{KH}(\text{AsO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$  besitzen und in Wasser leicht löslich sind.

c). Das neutrale metaarsenigsaure Kalium<sup>2)</sup> =  $\text{KAsO}_3$  entsteht, wenn eine wässrige Lösung des sauren Salzes mit kohlen-saurem Kalium anhaltend erhitzt wird:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 232.

<sup>2)</sup> „ „ 233.



Auf Zusatz von Weingeist scheidet sich dieses neutrale metaarsenigsaure Kaliumsalz in Form einer zähen, gummiähnlichen Masse oder eines dicken Syrups aus.

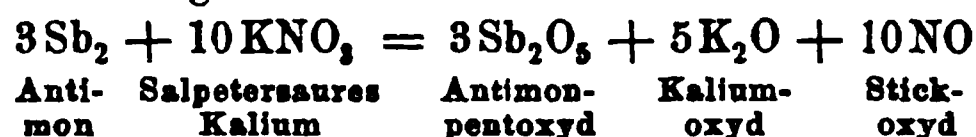
## 17). Ueber die Kaliumsalze der Antimonsäuren.

**Frage 77.** Was ist über die Gewinnung und die Eigenschaften der antimonsauren Kaliumsalze erwähnenswert?

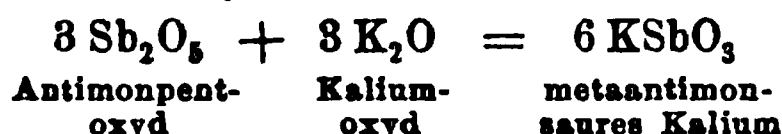
**Erkl. 234.** Die Salze der Antimonsäuren entsprechen den beiden Säuren<sup>1)</sup>:

- 1). Metaantimonsäure =  $\text{HSbO}_3$
- 2). Pyroantimonsäure =  $\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$

**Erkl. 235.** Der beim Schmelzen von Antimon mit Salpeter sich vollziehende, chemische Prozess verläuft in zwei Phasen. Nach der Gleichung:



wird zunächst das Antimon zu Antimonpentoxyd unter Bildung von Stickoxyd und Kaliumoxyd oxydiert. Von den fünf Molekulan des letzteren setzen sich aber sofort drei mit den 3 Molekulan Pentoxyd im Sinne der Gleichung:



zu 6 Molekulan metaantimonsauren Kalium um.

**Erkl. 236** Unter bestimmten Verhältnissen<sup>2)</sup> können Antimon und Salpeter beim Schmelzen auch im Sinne folgender Gleichung aufeinander einwirken:



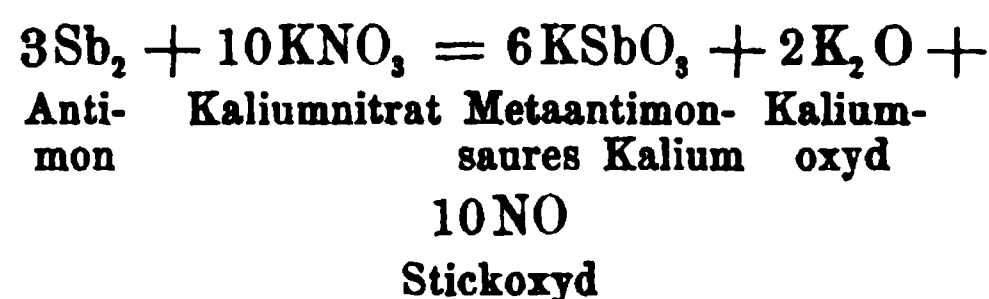
Der Schmelze ist alsdann hauptsächlich Kaliumnitrit beigemischt.

**Erkl. 237.** Das „neutrale pyroantimonsaure Kalium“ ist nur bei Gegenwart von gewissen Mengen freien Alkalis beständig. Behandelt man daher die beim Glühen von Kaliummetaantimonat und überschüssigem Kaliumhydroxyd erhaltene Schmelze mit viel Wasser, so genügt die dementsprechend verdünnte, wässrige Kalilösung nicht, um der Zersetzung des neutralen pyroantimonsauren Kaliums vorzubeugen.

**Antwort.** Es existieren drei antimonsaure Kaliumsalze<sup>1)</sup>:

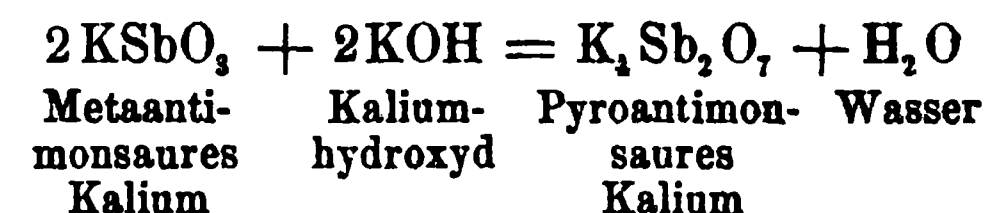
- 1).  $\text{KSbO}_3$  = metaantimonsaures Kalium
- 2).  $\text{K}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$  = saures } pyroantimonsaures
- 3).  $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  = neutrales } Kalium.

1). Das metaantimonsaure Kalium ( $\text{KSbO}_3$ ) entsteht beim Schmelzen<sup>2)</sup> von 1 Teil Antimon mit 4 Teilen Salpeter nach der Gleichung:



Behandelt man zur Entfernung des Kaliumoxyds diese Schmelze mit Wasser, so hinterbleibt ein weisser Körper, welcher nach mehrstündigem Kochen mit Wasser beim Eindampfen der wässrigen Lösung in Form einer wasserhaltigen, gummiartigen, nicht kristallisierbaren Masse von der Zusammensetzung  $2\text{KSbO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  zurückbleibt.

Beim Erhitzen des metaantimonsauren Kaliums mit Kaliumhydroxyd bildet sich nach der Gleichung:



eine Schmelze, welche

2). **neutrales pyroantimonsaures Kalium**<sup>3)</sup> =  $\text{K}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$  enthält. Mittelt wenig Wasser lässt sich dieses Salz unverändert in Lösung bringen, während dasselbe auf Zusatz von viel Wasser in:

<sup>1)</sup> Siehe Bd. I, Antwort auf Frage 783.

<sup>2)</sup> „ „ „ „ „ 784.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 234.

<sup>2)</sup> „ „ 235 und 236.

<sup>3)</sup> „ „ 237.



**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

**Bemerkt sei hier nur:**

- 1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.
- 2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.
- 3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.
- 4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem Abonnementspreise von 25 Pfg. pro Heft.
- 5). Die Reihenfolge der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.
- 6). Das Werk enthält Alles, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.
- 7). Das Werk ist ein praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch für Lehrer und Examinatoren, das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch für Fachleute und Techniker jeder Art.
- 8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

---

 Das vollständige

## **Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte**

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

---

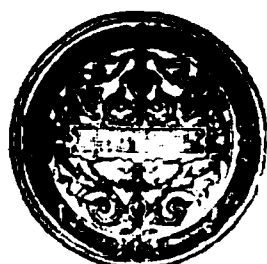
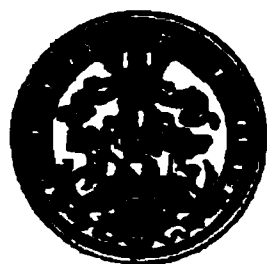
**Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.**



735. Heft.

Preis  
des Heftes  
**85 Pf.**

**Chemie**  
und chemische Technologie.  
Forts. v. Heft 715. — Seite 81—96.



# Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten  
erläutert durch

**viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,**  
aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen etc. etc

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

**zum einzig richtigen und erfolgreichen**

Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung  
der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse  
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

## **Chemie und chem. Technologie**

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 715. — Seite 81—96.

**Inhalt:**

Ueber die borsauren Kaliumsalze, die Kaliumborate. — Ueber die kieselsauren Kaliumsalze, die Kaliumsilikate. — Ueber das Rubidium. — Ueber das Vorkommen, die Darstellung und die Eigenschaften des Rubidiums im allgemeinen. — Ueber die Verbindungen des Rubidiums im allgemeinen. — Ueber das Caesium. — Ueber die Verbreitung, Gewinnung und Eigenschaften des Caesiums im allgemeinen. — Ueber die Verbindungen des Caesiums im allgemeinen. — Ueber das Natrium. — Ueber das Vorkommen, die Darstellung, die Eigenschaften und die Verwendung des Natriums im allgemeinen.

Stuttgart 1890.

Verlag von **Julius Maier.**

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann  
durch jede Buchhandlung bezogen werden.

**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

# PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein Ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25 S. pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen, etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teiles der mathematischen Disziplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit übrig bleibt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehalten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schul-Unterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

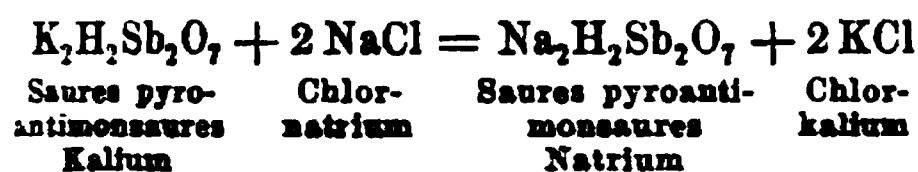
Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapitale lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

**Stuttgart.**

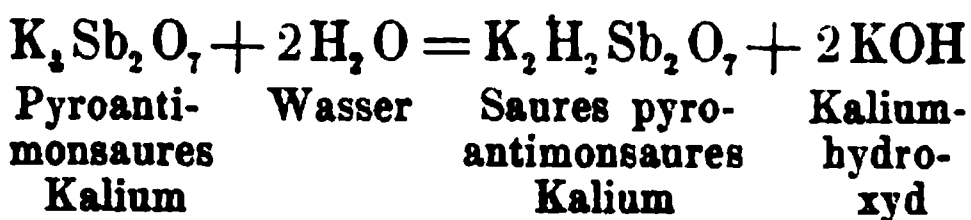
**Die Verlagshandlung.**

**Erkl. 238.** Auf der Schwerlöslichkeit des sauren pyroantimonsauren Natriums beruht die Anwendung des weit leichter löslichen Kaliumsalzes als Reagens auf Natriumsalze. Nach der Gleichung:



erzeugt Kaliumpyroantimoniat z. B. in Kochsalzlösung einen unlöslichen, weissen Niederschlag von saurem pyroantimonsaurem Natrium. Das für derartige analytische Fällungen bestimmte Kaliumsalz muss völlig frei von alkalischen Erden und Metalloxyden sein, da Salze der letzteren in gleicher Weise wie Natriumsalze unter Bildung schwerlöslicher Niederschläge reagieren.

3). saures pyroantimonsaures Kalium ( $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ) nach der Gleichung:



übergeht.

Wässrige Lösungen des sauren pyroantimonsauren Kaliums besitzen die charakteristische Eigenschaft, aus Natriumsalzlösungen das Natrium in Form von schwer löslichem, saurem pyroantimonsaurem Natrium vollständig abzuscheiden <sup>1)</sup>.

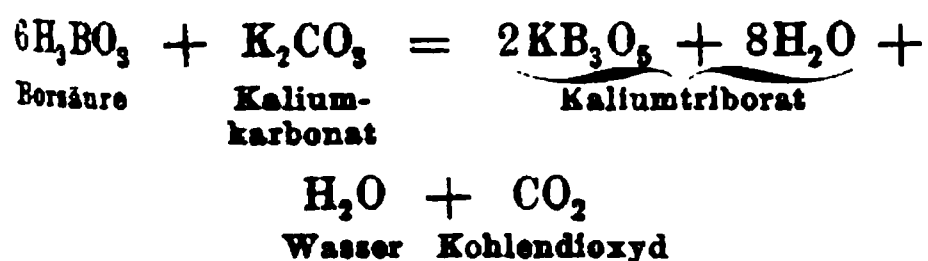
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 238.

## 18). Ueber die borsauen Kaliumsalze, die Kaliumborate.

**Frage 78.** Was ist über die borsauen Kaliumsalze anzuführen?

**Erkl. 239.** Von den borsauen Salzen haben nur die der Metabor- und Pyro- oder Tetrabor-säure Wichtigkeit. Ueber die Salze der Metabor-säure im allgemeinen vergl. Erkl. 2109 (Bd. I) und über die Salze der Orthoborsäure, Antw. der Frage 814 Seite 773 Bd. I.

**Erkl. 240.** Ausser dem meta- und pyro- oder tetrabor-sauren Kalium existieren noch tri- und pentabor-saures Kalium. Das triborsaurer Kalium entsteht beim Vermischen siedend heisser Lösungen von Borsäure und Kaliumkarbonat; dasselbe scheidet sich aus dieser Lösung beim Abkühlen in Form glänzender, rhombischer, flacher Tafeln von der Zusammensetzung =  $(2\text{KB}_3\text{O}_6 + 8\text{H}_2\text{O})$  und entsteht also gemäss der Gleichung:

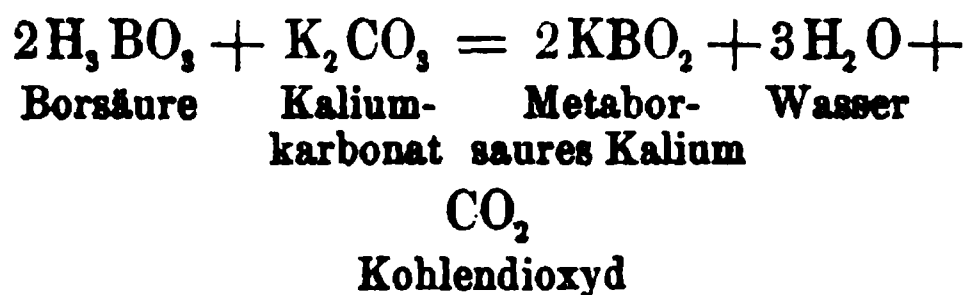


In ähnlicher Weise entsteht das pentabor-saure Kalium =  $(2\text{KB}_5\text{O}_8 + 8\text{H}_2\text{O})$ .

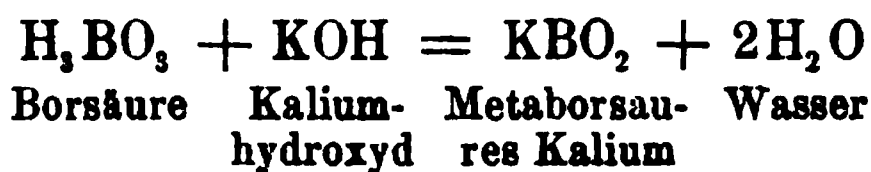
**Antwort.** Von den wichtigeren borsauen Kaliumsalzen <sup>1)</sup>:

- 1).  $\text{KBO}_2$  = neutrales metaborsaurer Kalium und
- 2).  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$  = pyroborsaurer Kalium entsteht:

1). das neutrale metaborsaurer Kalium =  $\text{KBO}_2$  beim Zusammenschmelzen von Borsäure mit Pottasche, nach der Gleichung:

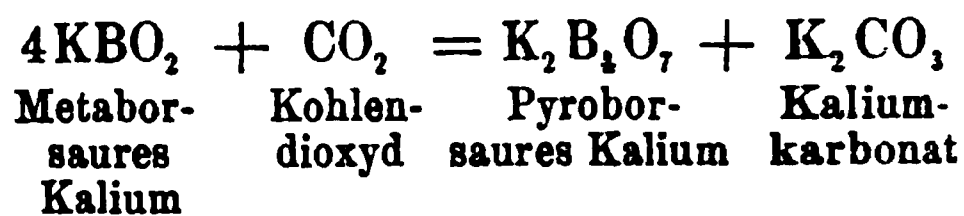


oder auf einfacherem Wege durch Neutralisation von Borsäurelösung mit Kaliumhydroxyd und Abdampfen bis zur beginnenden Kristallisation:



Dasselbe besitzt alkalische Reaktion und ist in Wasser leicht löslich. Beim Verdampfen seiner wässrigen Lösungen nimmt es Kohlendioxyd aus der Luft auf und verwandelt sich entsprechend der Gleichung:

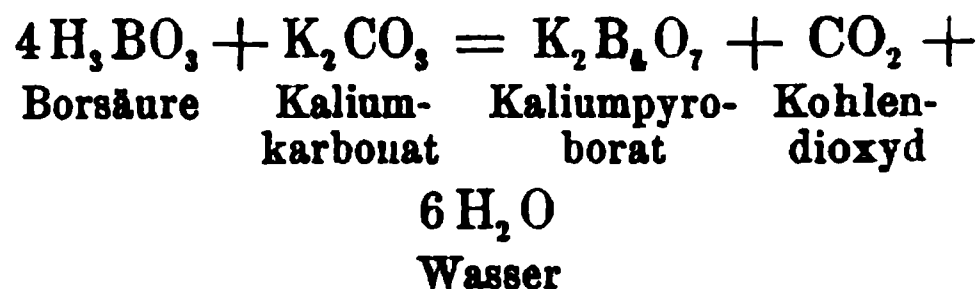
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 239 und 240.



in:

2). **pyroborsaures Kalium** =  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .  
Letzteres entsteht noch einfacher, wenn man eine heisse Pottaschelösung mit Borsäure genau neutralisiert und dann bis zur alkalischen Reaktion mit Kalilauge versetzt. Diese Umsetzung verläuft im Sinne folgender Gleichung:

**Erkl. 241 a.** Das pyro- oder tetraborsaure Kalium entspricht hinsichtlich seiner Zusammensetzung dem pyroborsauren Natrium oder Borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$ ), welcher auf künstlichem Wege dargestellt in Rhomboedern kristallisiert, sich also hinsichtlich der Kristallform von dem analogen Kaliumsalz wesentlich unterscheidet.



Das Kaliumpyro- oder -tetraborat <sup>1)</sup> bildet hexagonale säulenförmige, wasserhaltige Kristalle von der Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$ , reagiert alkalisch, ist in Wasser leicht löslich und schmilzt beim Erhitzen für sich unter Aufblähen.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 241 a.

## 19). Ueber die kieselsauren Kaliumsalze, die Kaliumsilikate.

**Frage 79.** Wie werden die Kaliumsilikate gewonnen, durch welche Eigenschaften sind dieselben charakterisiert?

**Erkl. 241 b.** Wendet man auf 1 Molekul Siliciumdioxyd weniger als 1 Molekul Kaliumkarbonat an, so entstehen Salze der Polykieselsäuren. Siehe Bd. I Seite 810.

**Erkl. 241 c.** Schon v. *Helmont* hat 1640 darauf hingewiesen, dass beim Zusammenschmelzen von Kieselerde mit viel Alkali d. h. kohlen-saurem Alkali sich eine an der Luft zerfließliche Masse bilde. *Glauber* nannte die auf diese Weise entstehende Lösung liquor silicum (von liquor = Flüssigkeit und silex = Kiesel, also Feuchtigkeit der Kiesel = Kiesel-feuchtigkeit). Letztere Bezeichnung wurde in Deutschland allgemein für solche Produkte eingeführt, die beim Zusammenschmelzen von Kieselerde mit

**Antwort.** Von den kieselsauren Salzen des Kaliums, welche Bestandteile vieler Mineralien und technischer Produkte bilden (des Feldspats und des schwer schmelzbaren böhmischen Glases), sind die folgenden beiden Silikate genauer untersucht:

- 1).  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  = Kaliummetasilikat,
- 2).  $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  = Kaliumtetrasilikat.

1). Das **Kaliummetasilikat** ( $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ) entsteht, wenn man Siliciumdioxyd (6 Teile) mit der berechneten Menge (14 Teilen) oder einem Ueberschusse <sup>1)</sup> an Pottasche zusammenschmilzt. Entsprechend der Gleichung:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 241 b.



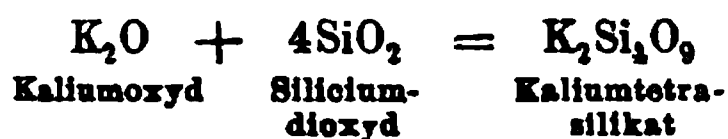
kohlensaurem Alkali entstehen. Das Kaliumtetrasilikat wurde 1818 von *Fuchs* in München entdeckt.

**Erkl. 241 d.** Hinsichtlich der Gewinnung von Kaliumtetrasilikat ist zu beachten, dass, während für Kaliummetasilikat auf etwa 1 Teil Siliciumdioxyd 2 Teile Pottasche kommen, zu dessen Darstellung nicht mehr als die gleiche Menge Pottasche verwandt wird.

**Erkl. 242.** Durch Zusatz von Holzkohle bei der Darstellung von Kaliumtetrasilikat wird eine leichtere Zersetzung des kohlensauren Kaliums bewirkt. Letzteres zerfällt dabei ausserdem zum Teil nach der Gleichung:



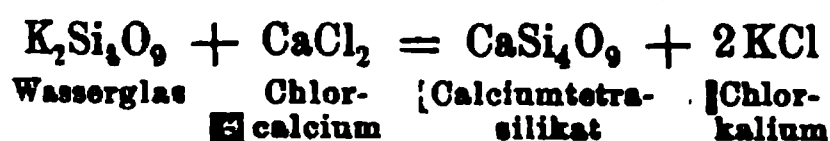
in Kohlenoxyd und Kaliumoxyd, das sich mit dem überschüssigen Siliciumdioxyd gemäss der Gleichung:



zu Kaliumtetrasilikat vereinigt.

**Erkl. 243.** Um leicht brennbare Gegenstände feuerfest d. h. unentzündbar zu machen, werden dieselben mit Kali- oder Natronwasserglaslösung bestrichen. Diese hinterlassen beim Eintrocknen einen ziemlich feuerbeständigen Ueberzug. Ausser als Schutzmittel gegen Feuer dient das Wasserglas noch für Holz als Konservierungsmittel gegen den sogen. Schwamm oder gegen Wurmfrass u. s. w.

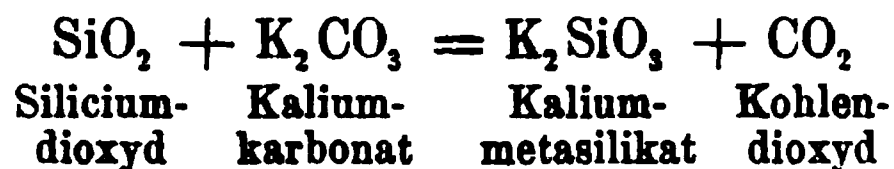
**Erkl. 244.** Künstliche Steine, welche vorwiegend in England und Amerika in Anwendung kommen, werden in der Weise dargestellt, dass man Sand mit Wasserglaslösung durchfeuchtet, die so erhaltene plastische Masse in bestimmte Formen presst und alsdann in Chlorcalciumlösung taucht. Nach der Gleichung:



bildet sich hierbei Calciumsilikat, welches die Sandkörner zu einer fest zusammenhängenden Masse, zu einem Stein, verkittet.

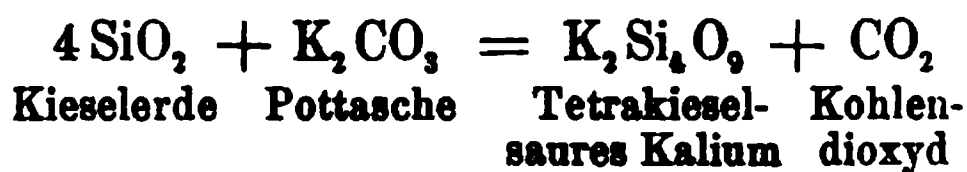
Auf der gleichen verkittenden Wirkung beruht auch die Anwendung des Wasserglases als Kitt für Glas und Porzellan.

**Erkl. 245.** Ebenso wie mit Wasserglas bestrichene Kalksteine nach dem Trocknen auf ihrer Oberfläche und mehr oder weniger tief ins Innere hinein steinhart werden, lassen sich auch zementierte Wände, an deren Aussenseite ja auch Calciumkarbonat entsteht, mittelst Wasserglas verkieseln; dieselben werden dadurch für Feuchtigkeit von innen undurchlässig,



verdrängt das Siliciumdioxyd hierbei aus einem Molekul Pottasche ein Molekul Kohlendioxyd und geht in Kaliummetasilikat über. Dasselbe bildet eine glasartige, an der Luft infolge von Wasseraufnahme zerfliessliche Masse <sup>1)</sup> [„Kiesel-feuchtigkeit“].

2). Kaliumtetrasilikat ( $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ ) bildet sich <sup>2)</sup> beim ca. sechsstündigen Erhitzen von 15 Teilen Quarz oder Sand, 10 Teilen Pottasche und 1 Teil Holzkohlenpulver <sup>3)</sup>:



Um aus der erkalteten glasartigen Schmelze das reine Tetrasilikat abzuscheiden, löst man dieselbe in kochendem Wasser und versetzt die konzentrierte Lösung mit  $\frac{1}{4}$  Volumen absoluten Alkohols. Dasselbe fällt alsdann in Form einer Gallerte aus, welche nach dem Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit, Auswaschen mit wenig kaltem Wasser und Abpressen ein nunmehr in Wasser leicht lösliches, daher Wasserglas genanntes, Pulver darstellt. Wässrige Lösungen desselben trocknen an der Luft zu einer glasartigen Masse ein, welche sich jedoch nach dem Pulvern in Wasser wieder löst.

Das Kaliumtetrasilikat findet vielseitige Anwendung. Wie das analoge Natrium-salz, welches wegen seiner grösseren Billigkeit jetzt wohl häufiger benutzt wird, dient es hauptsächlich zur Bereitung feuerfester <sup>4)</sup> Holz-, Leinwand-, Papier- und anderer Stoffe, zur Darstellung der sog. künstlichen Steine, als Kitt für Steine, Glas und Porzellan <sup>5)</sup>, zur Fixierung von Bildern in der Stereochromie <sup>6)</sup> und in der Zeugdruckerei als Fixiermittel für Thonerde und andere Beizen auf Baumwolle

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 241 c.

<sup>2)</sup> „ „ 241 d.

<sup>3)</sup> „ „ 242.

<sup>4)</sup> „ „ 243.

<sup>5)</sup> „ „ 244.

<sup>6)</sup> „ „ 245.

so dass mittelst Mineralfarben aufgetragene Bilder oder Zeichnungen wesentlich geschützt sind. Werden diese aber ausserdem mittelst einer Staubspritze mit Wasserglaslösung bespritzt, so befinden sich jene Bilder nach dem Eintrocknen des äusseren Bewurfs zwischen zwei völlig undurchlässigen Schichten, wobei die Deutlichkeit und Schönheit der Zeichnungen keineswegs verringert ist, da einerseits Wasserglas als dünner Ueberzug völlig durchsichtig ist, andererseits durch diese Behandlungsweise die Bilder an Feuer gewinnen. Diese im Jahre 1846 von *Fuchs* in München erfundene Wandmalerei, deren praktische Verwertung von *Kaulbach* und *Schlotthauer* erkannt und durchgeführt wurde, wird gewöhnlich als Stereochromie bezeichnet (vom griechischen στερεός [stereós] = hart, fest, dauerhaft und χρώμα [chrómá] = Farbe, also = Malerei mit dauerhaften Farben).

## 2). Ueber das Rubidium.

Symbol = Rb. Atomgewicht = 85. Einwertig.

### 1). Ueber das Vorkommen des Rubidiums im allgemeinen.

**Frage 80.** Was ist über das Vorkommen des Rubidiums in der Natur anzuführen?

**Erkl. 246.** Die Bezeichnung „Rubidium“ rührt von dem lat. rubidus = dunkelrot her und ist darauf zurückzuführen, dass dieses Metall und seine Verbindungen Spektren liefern, in denen neben zwei violetten zwei besonders charakteristische rote Linien enthalten sind. Vermittelst der sog. Spektralanalyse wurde 1861 das Rubidium von *Kirchhoff* und *Bunsen* entdeckt, nachdem dieselben ein Jahr vorher (1860) auf gleichem Wege das Caesium aufgefunden hatten.

**Erkl. 247.** Die Rubidiumverbindungen kommen immer in so geringer Menge vor, dass nach der Auffindung obiger Spektrallinien *Bunsen* und *Kirchhoff* nicht weniger als 44000 k Dürkheimer Mineralwasser und 150 k Lepidolith verarbeiten mussten, um nur einige Gramme Rubidiumchlorid zu erhalten.

**Erkl. 248.** Lepidolith oder Lithionglimmer ist ein Kaliumaluminiumsilikat, in welchem das Kalium zum Teil durch Rubidium, Caesium, Lithium etc. vertreten ist. Die Zusammensetzung desselben ist nicht genau anzugeben. Gabbro ist ein aus Feldspat und Hornblende gemischtes Gestein; unter Basalt fasst man ähnliche Gesteinsarten zusammen, welche meistens durch gleichzeitige Anwesenheit von Magneteisenstein schwarz gefärbt sind.

**Antwort.** Da das Rubidium <sup>1)</sup> in allen Eigenschaften dem Kalium <sup>2)</sup> gleicht, so kann es, wie dieses, weder in freier Form noch als Oxyd in der Natur vorkommen. Mit anderen Elementen verbunden findet es sich dagegen sehr verbreitet, aber immer nur in äusserst geringen Mengen <sup>3)</sup>, wiewohl es einen Bestandteil vieler wichtiger Mineralien und Gesteine bildet. Vor allem ist es im Stassfurter Carnallit, im Lepidolith <sup>4)</sup>, in gewissen Gabbroarten <sup>5)</sup>, im Basalt <sup>6)</sup>, ferner in vielen Mineralwässern u. s. w. enthalten. Ausserdem kommt es, freilich nur spurenweise, fast überall in der oberen Erdschicht, der Ackererde, vor, aus der es auch in die Pflanzen <sup>7)</sup> übergeht.

Zu bemerken ist ferner, dass es stets in Gemeinschaft mit einem oder einigen der anderen Alkalimetalle angetroffen wird.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 246.

<sup>2)</sup> „ Antw. der Frage 7.

<sup>3)</sup> „ Erkl. 247.

<sup>4)</sup> „ „ 248.

<sup>5)</sup> „ „ 248.

<sup>6)</sup> „ „ 248.

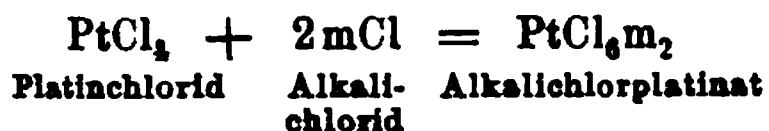
<sup>7)</sup> „ „ 249.

**Erkl. 249.** Wegen der Löslichkeit der Rubidiums Salze in Wasser, werden diese mit Leichtigkeit von den Pflanzen der Ackerkrume entzogen. Darin liegt ferner der Grund, weshalb in allen Pflanzenaschen, sowie in der aus Rübenmelassenschlempe gewonnenen Pottasche, Rubidiums Salze enthalten sind.

## 2). Ueber die Darstellung des Rubidiums im allgemeinen.

**Frage 81.** Wie lässt sich in Kürze die Abscheidung des Rubidiums aus rubidiumhaltigen Mineralien oder Mineralwässern andeuten?

**Erkl. 250.** Platinchloridlösungen erzeugen in wässrigen Lösungen der meisten Alkalichloride (mCl) Niederschläge, indem sich ein Molekul Platinchlorid ( $\text{PtCl}_4$ ) mit 2 Molekulan Chlorid nach der Gleichung:



zu „Alkalichlorplatinate“ genannten Doppelverbindungen umgesetzt. Von diesen sind die Kalium-, Rubidium- und Caesium-, sowie die Ammoniumverbindung in Wasser schwer, die Natriumverbindung dagegen leicht löslich.

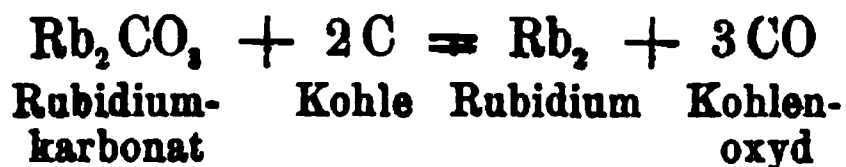
**Antwort.** Die Trennung des Rubidiums geschieht in der Weise, dass zunächst die Erdalkalien und Ammoniumsalze entfernt werden, die Lösung alsdann mit Salzsäure behandelt wird und schliesslich aus dieser salzsauren Lösung mittelst Platinchlorid <sup>4)</sup> Kalium, Rubidium und Caesium in Form ihrer schwer löslichen Platindoppelsalze niedergeschlagen werden. Letztere lassen sich aber leicht weiter trennen, da sie in Wasser verschieden löslich sind.

**<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 250.**

**Frage 82.** Wie wird metallisches Rubidium gewonnen?

**Erkl. 251.** Auch durch Verkohlen des weinsäuren Rubidiums und Glühen des Rückstandes unter Zusatz von Kohle kann Rubidium in gleicher Weise, wie Kalium aus weinsäurem Kalium, dem sog. Weinstein, dargestellt werden.

**Antwort.** Man stellt das Rubidiummetall (Rb) auf ähnliche Weise <sup>1)</sup> wie Kalium dar. Praktisch wichtig ist nur seine Gewinnung durch Destillation von kohlensaurem Rubidium mit Kohle bei Glühhitze. Hierbei wird das Rubidiumkarbonat entsprechend der Gleichung:



zu metallischem Rubidium reduziert, welches verdampft und sich dann in kleinen Kondensationsgefäßen verdichtet.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 251.

### 3). Ueber die Eigenschaften des Rubidiums im allgemeinen.

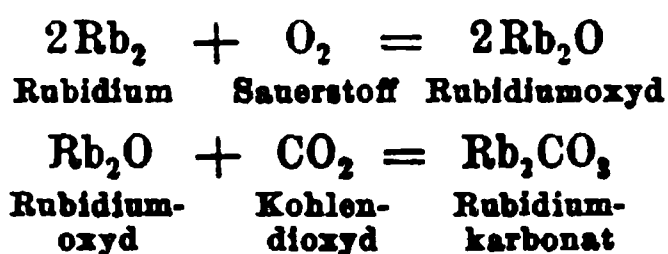
**Frage 83.** Was ist hinsichtlich der Eigenschaften des Rubidiums bemerkenswert?

**Antwort.** Das Rubidium<sup>1)</sup> ist im allgemeinen dem Kalium sehr ähnlich. In frischem Zustande besitzt das metallische

<sup>1</sup>) Siehe Erkl. 252.

**Erkl. 252.** Die grosse Aehnlichkeit, welche zwischen dem Rubidium und Kalium und ihren beiderseitigen Verbindungen in chemischer Hinsicht besteht, tritt auch bei der spektralanalytischen Untersuchung in schönster Weise hervor. Beide Metalle und deren Verbindungen zeigen ähnliche charakteristische Linien am roten und blauen Ende, nur ist die Zahl derselben beim Rubidium eine grössere.

**Erkl. 253.** Die Veränderung, welche das metallische Rubidium an der Luft erleidet, kann durch die zwei Gleichungen:

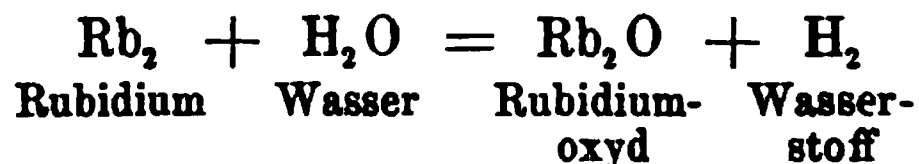


ausgedrückt werden.

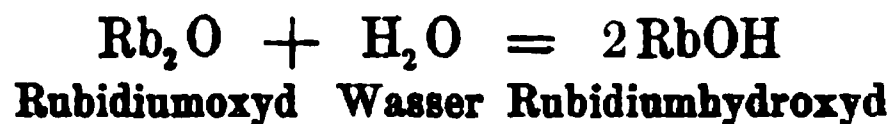
**Erkl. 254.** Das Verhalten des Rubidiums gegen Wasser ist das gleiche wie dasjenige des Kaliums.

Rubidium silberweissen Glanz und das spezifische Gewicht 1,52. Es ist also bedeutend schwerer als Kalium. Bei  $-10^\circ$  ist es noch weich wie Wachs, schmilzt bei  $38^\circ$  und verwandelt sich beim Erhitzen bereits unter Glühtemperatur in einen grünlichblauen Dampf. An der Luft <sup>1)</sup> verändert es sich äusserst schnell, indem es infolge von Sauerstoff- und Kohlendioxydaufnahme an der Oberfläche in Oxyd bzw. Karbonat übergeht. In grösseren Stücken findet diese Umwandlung so energisch statt, dass nach kurzer Zeit meist Entzündung eintritt.

Auf Wasser <sup>2)</sup> geworfen verbrennt es mit violetter Flamme nach der Gleichung:



zu Rubidiumoxyd, welches indessen vom Wasser sofort weiter in Rubidiumhydroxyd:



verwandelt wird.

In Chlorgas, Brom-, Jod- und Schwefeldampf finden unter von Explosionen begleiteten Feuererscheinungen Umsetzungen statt zu Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelrubidium.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 253.

<sup>2)</sup> „ „ 254.

## 20). Ueber die Verbindungen des Rubidiums im allgemeinen.

**Frage 84.** Welche Verbindungen des Rubidiums sind bis jetzt genauer untersucht?

**Erkl. 255.** Verbindungen des Rubidiums mit Wasserstoff sind nicht sicher bekannt.

**Erkl. 256.** Praktische Verwendung finden das Rubidium und seine Salze nicht.

**Antwort.** Folgende Rubidiumverbindungen <sup>1)</sup> sind bis jetzt eingehender erforscht:

- 1). Rubidiumhydroxyd =  $\text{RbOH}$ ,
- 2). „ nitrat =  $\text{RbNO}_3$ ,
- 3). „ karbonat =  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ,
- 4). „ chlorid =  $\text{RbCl}$ ,
- 5). „ bromid =  $\text{RbBr}$ ,
- 6). „ jodid =  $\text{RbJ}$ ,
- 7). „ sulfat =  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ ,
- 8). „ pyroborat =  $\text{Rb}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 255, 256 und 257.

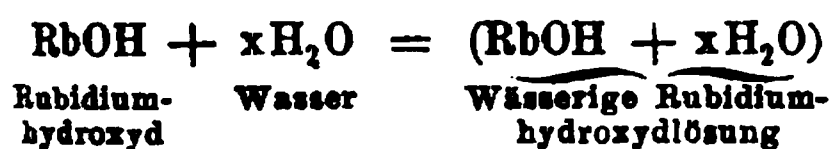
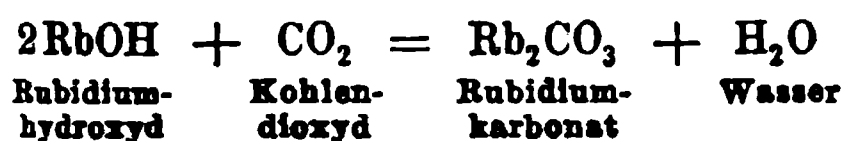
**Erkl. 257.** Die Verbindungen des Rubidiums gleichen denen des Kaliums völlig. Zwischen den kristallisierten Salzen besteht Isomorphie [von dem griechischen *ισόμορφος* (isomorphos) = gleichgestaltig], worunter man die von *Mitscherlich* im Jahre 1819 entdeckte Erscheinung versteht, dass Körper von ähnlicher chemischer Zusammensetzung, z. B. Kalium- und Rubidiumsalze, auch annähernd gleiche Kristallformen besitzen.

**Erkl. 258.** Rubidiumoxyd ( $\text{Rb}_2\text{O}$ ) ist noch nicht in reiner Form erhalten worden.

**Erkl. 259.** Barytwasser ist eine Lösung von Baryumhydroxyd ( $\text{BaO}_2\text{H}_2$ ) in Wasser. Dasselbe dient (neben dem Baryumchlorid) sehr häufig zur Abscheidung der Schwefelsäure aus löslichen Sulfaten, wobei letztere in Hydroxyde übergeführt werden.

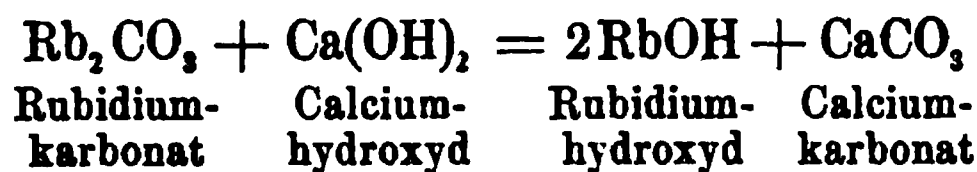
**Erkl. 260.** Rubidiumhydroxyd lässt sich bereits beim Erhitzen über der gewöhnlichen Bunsenflamme verdampfen.

**Erkl. 261.** Rubidiumhydroxyd nimmt, wie das Aetzkali, beim Liegen an der Luft begierig Kohlendioxyd und Wasser auf, wobei es zu einer rubidiumkarbonathaltigen Rubidionlauge zerfließt:

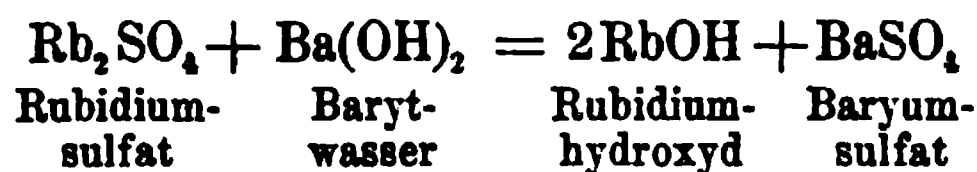


1). Das Rubidiumhydroxyd <sup>1)</sup> oder Aetzerubidion ( $\text{RbOH}$ ) entsteht:

a). durch Zersetzung von Rubidiumkarbonat mit gelöschtem Kalk (sog. Kalkmilch) nach der Gleichung:



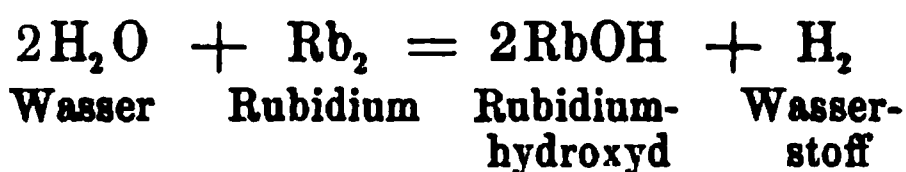
b). durch Behandlung einer wässrigen Lösung von Rubidiumsulfat mit Barytwasser <sup>2)</sup>, wobei entsprechend der Gleichung:



neben unlöslichem Baryumsulfat eine Lösung von Rubidiumhydroxyd erhalten wird.

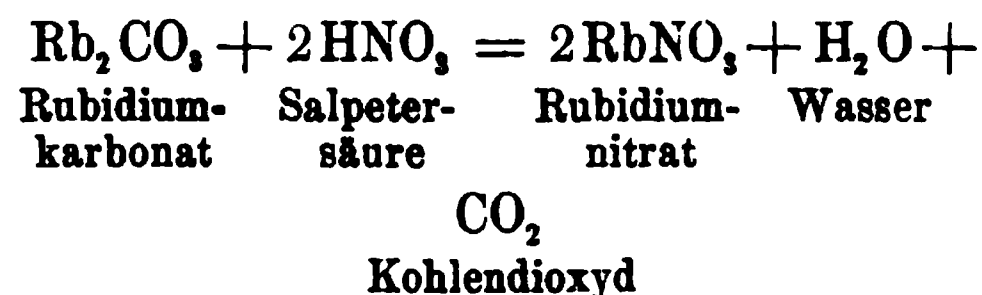
Selbstverständlich entsteht es auch:

c). bei der Zersetzung des Wassers durch metallisches Rubidium:



Das Rubidiumhydroxyd ( $\text{RbOH}$ ) hinterbleibt beim Eindampfen seiner wässrigen Lösungen als grauweisse, äusserst spröde Masse, welche bereits vor beginnender Rotglut schmilzt und beim stärkeren Erhitzen verdampft <sup>3)</sup>. Es zerfließt an feuchter Luft <sup>4)</sup> und löst sich in Wasser unter starker Selbsterwärmung zu einer Lauge, welche gleich stark ätzend, wie Kalilauge, wirkt. In Alkohol ist es ebenfalls löslich.

2). Das Rubidumnitrat ( $\text{RbNO}_3$ ) bildet sich, wenn Rubidiumkarbonatlösungen mit Salpetersäure zersetzt werden, entsprechend der Gleichung:



Dasselbe ist in Wasser sehr leicht

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 258.

<sup>2)</sup> „ „ 259.

<sup>3)</sup> „ „ 260.

<sup>4)</sup> „ „ 261.



**Erkl. 262.** Das salpetersaure Rubidium ist dem Kalisalpeter isomorph; wie dieser, besitzt es auch die Eigenschaft, in den Kristallen Wasser einzuschliessen. Beide unterscheiden sich aber durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser, indem 100 Teile Wasser von 10° 43,5 Teile Rubidium-, jedoch nur 21 Teile Kaliumnitrat zu lösen vermögen.

**Erkl. 263.** In den sog. Ammonverbindungen ist das zusammengesetzte einwertige Radical  $\text{NH}_4 =$  Ammon enthalten, welches die gleiche Rolle spielt, wie die einwertigen metallischen Elemente Kalium, Natrium etc. So entspricht z. B. dem Kaliumchlorid ( $\text{KCl}$ ) das Ammoniumchlorid ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), dem Kaliumhydroxyd ( $\text{KOH}$ ) das Ammoniumhydroxyd ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) u. s. w. Letzteres bildet sich beim Auflösen des Ammoniaks in Wasser. Die auf diese Weise entstehende Lösung, der sog. Salmiakgeist, ist bereits ausführlich im ersten Teile dieses Lehrbuchs besprochen.

**Erkl. 264.** In Alkohol ist Rubidiumkarbonat sehr schwer löslich, während das ihm sonst ähnliche Caesiumkarbonat sich leicht darin löst.

**Erkl. 265.** Die Eigenschaften des Rubidiumkarbonats und sauren kohlensauren Rubidiums entsprechen wiederum genau denjenigen, welche für die analogen Kaliverbindungen angegeben sind.

**Erkl. 266.** Das saure kohlensaure Rubidium oder Rubidiumbikarbonat ( $\text{RbHCO}_3$ ) kristallisiert beim langsamen Verdunsten seiner wässerigen Lösungen in glänzenden Prismen, welche an der Luft beständig sind und nur schwache alkalische Reaktion besitzen. In fester Form oder in Lösungen erhitzt, zersetzt es sich überaus leicht nach der Gleichung:

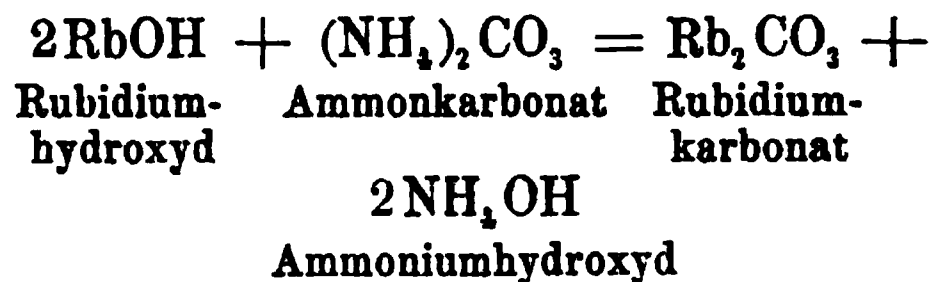


Saures kohlen-      Rubidium-      Wasser      Kohlen-  
saures Rubidium      karbonat           dioxyd

unter Entweichen von Kohlendioxyd in Rubidiumkarbonat und Wasser.

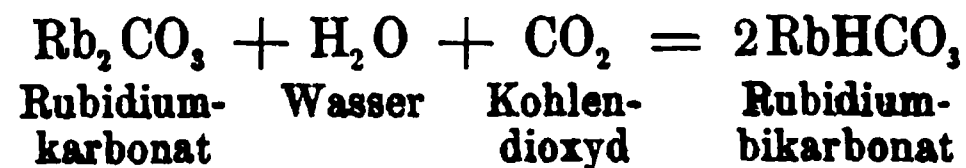
löslich und kristallisiert <sup>1)</sup> daraus in glänzenden sechsseitigen Prismen. Schon vor Glühtemperatur beginnt es zu schmelzen; bei weiterem Erhitzen zersetzt es sich unter Sauerstoffentwicklung.

3). Das kohlensaure Rubidium oder Rubidiumkarbonat ( $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ) wird am bequemsten gewonnen, wenn man eine wässerige Rubidiumhydroxydlösung mit Ammoniumkarbonat <sup>2)</sup> versetzt und das Gemisch zur Trockne verdampft. Es bildet sich hierbei im Sinne folgender Gleichung:



und bleibt zurück, während sich das Ammoniumhydroxyd verflüchtigt.

Das kohlensaure Rubidium kristallisiert beim langsamen Verdampfen seiner wässerigen Lösungen in undeutlich kristallinischen, wasserhaltigen Massen, welche beim Erhitzen zunächst im Kristallwasser schmelzen und schliesslich in ein weisses Pulver zerfallen. Dieses zerfliesst an feuchter Luft wieder schnell und löst sich <sup>3)</sup> in Wasser unter bedeutender Temperaturerhöhung zu einer stark alkalisch reagierenden Flüssigkeit. Beim längeren Aufbewahren in einer kohlensäurehaltigen Atmosphäre verwandelt es sich sehr rasch in „saures kohlensaures Rubidium“ od. „Rubidiumbikarbonat“ ( $\text{RbHCO}_3$ ), dessen Entstehung der Gleichung:



entspricht <sup>4)</sup>.

4). Das Rubidiumchlorid oder Chlorrubidium ( $\text{RbCl}$ ) entsteht bei der Behandlung von Rubidiumhydroxyd oder Rubidiumkarbonat mit Chlorwasserstoffsäure im Sinne der Gleichungen:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 262.

<sup>2)</sup> „ „ 263.

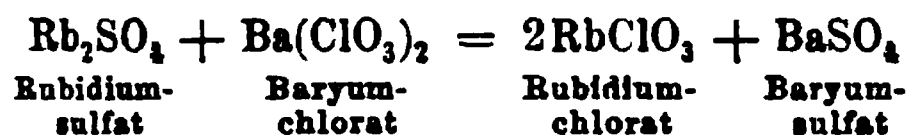
<sup>3)</sup> „ „ 264.

<sup>4)</sup> „ „ 265 und 266.

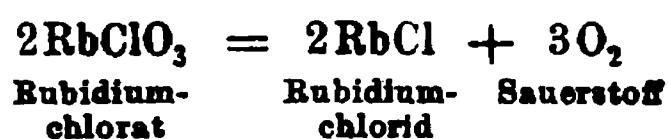


**Erkl. 267.** Von Halogensauerstoffverbindungen des Rubidiums sind das „chlorsaure Rubidium“ oder „Rubidiumchlorat“ ( $\text{RbClO}_3$ ) und das „überchlorsaure Rubidium“ oder „Rubidiumperchlorat“ ( $\text{RbClO}_4$ ) dargestellt.

Ersteres bildet sich beim Vermischen wässriger Lösungen von Rubidiumsulfat und chlorsaurem Baryum nach der Gleichung:

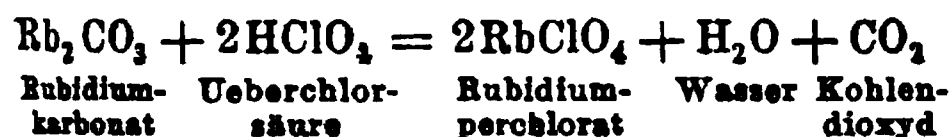


Aus Wasser kristallisiert es in kleinen, weissen, an der Luft beständigen Prismen von salzig-kühlendem Geschmack. Beim Erhitzen zerfällt es (wie das Kaliumchlorat) nach der Gleichung:



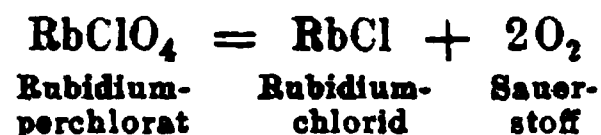
in Chlorid unter Sauerstoffentwicklung.

Das überchlorsaure Rubidium oder Rubidiumperchlorat ( $\text{RbClO}_4$ ) lässt sich durch Zersetzung einer wässrigen Rubidiumkarbonatlösung mittelst wässriger Ueberchlorsäurelösung entsprechend der Gleichung:



gewinnen.

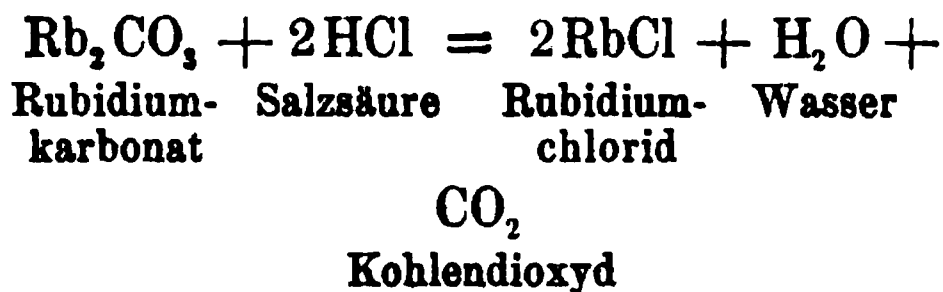
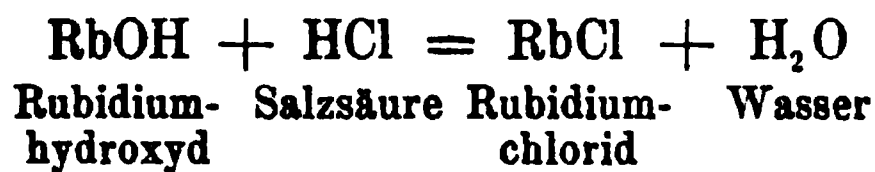
Es kristallisiert in kleinen, glänzenden, rhombischen Kristallen, welche beim Erhitzen unter Sauerstoffabgabe in Rubidiumchlorid verwandelt werden:



**Erkl. 268.** Ausser mit Platinchlorid<sup>1)</sup> vermag das Chlorrybodium sich noch mit einer Reihe anderer Chloride, z. B. Antimon- und Eisenchlorid, zu gut kristallisierenden Doppelverbindungen, wie Rubidiumantimonchlorid ( $6\text{RbCl} + \text{SbCl}_3$ ) und Rubidumeisenchlorid ( $6\text{RbCl} + \text{Fe}_2\text{Cl}_6$ ) zu vereinigen.

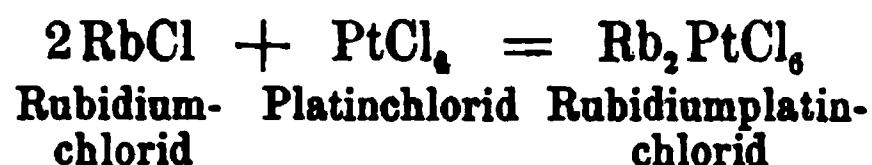
**Erkl. 269.** Von den Brom- und Jodoxysäuren sind bislang Rubidiumsälze noch nicht dargestellt.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 250.



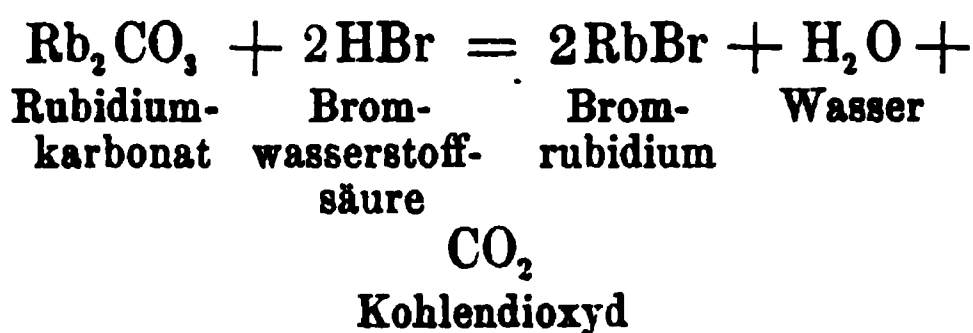
Das Chlorrybodium<sup>1)</sup> kristallisiert aus Wasser (beim langsamen Verdunsten) in glänzenden, luftbeständigen Würfeln, welche beim Erhitzen verknistern (dekrepitieren), bei beginnender Glühhitze bereits schmelzen und schliesslich verdampfen. In Wasser ist es äusserst, in Alkohol ziemlich leicht löslich.

Wird eine wässrige Lösung dieses Salzes mit Platinchloridlösung versetzt, so entsteht nach der Gleichung:



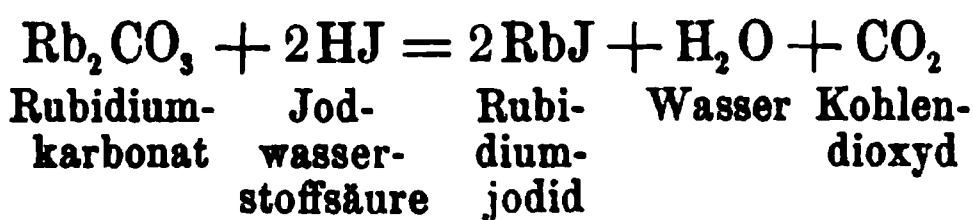
ein Niederschlag von Rubidiumplatinchlorid, welches dem entsprechenden Kaliumdoppelsalz ganz ähnlich ist<sup>2)</sup>.

5). Das Rubidiumbromid oder Bromrubidium ( $\text{RbBr}$ ) wird durch Zersetzung von Rubidiumkarbonat mittelst Bromwasserstoffsäure erhalten:



Es bildet glänzende, luftbeständige Würfel, welche scharf salzig schmecken und in Wasser sehr leicht löslich sind.

6). Das Rubidiumjodid<sup>3)</sup> oder Jodrubidium ( $\text{RbJ}$ ) entsteht in gleicher Weise, wenn Rubidiumkarbonatlösungen mit Jodwasserstoffsäure zersetzt werden:



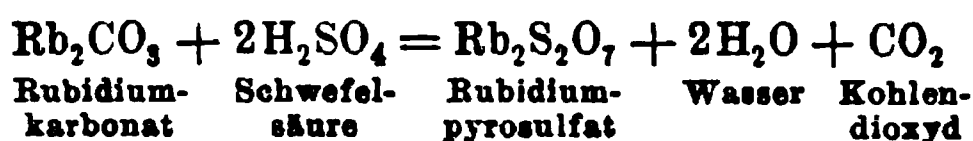
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 267.

<sup>2)</sup> „ „ 268.

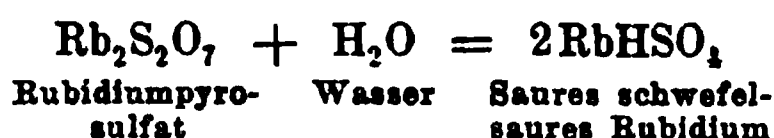
<sup>3)</sup> „ „ 269.

**Erkl. 270.** Ausser dem neutralen Rubidiumsulfat existieren noch das pyroschwefelsaure Rubidium oder Rubidiumpyrosulfat ( $\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ) und das saure schwefelsaure Rubidium ( $\text{RbHSO}_4$ ).

Ersteres entsteht, wenn Rubidiumkarbonat mit überschüssiger, konzentrierter Schwefelsäure behandelt, die Lösung verdampft und der Rückstand bis zur Rotglut erhitzt wird:

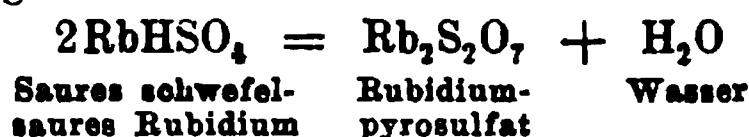


Beim Verdampfen einer wässerigen Lösung von Rubidiumpyrosulfat scheidet sich saures schwefelsaures Rubidium aus, das nach der Gleichung:



entsteht.

Dasselbe bildet kleine, rhombische Prismen, schmilzt bei beginnender Glühhitze, indem es gleichzeitig Wasser verliert und nach der Gleichung:

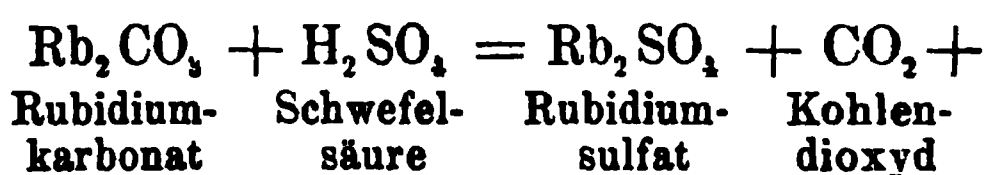
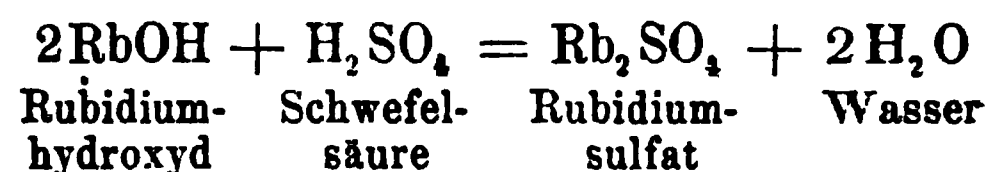


in Rubidiumpyrosulfat übergeht.

**Erkl. 271.** Zu erwähnen ist die folgende Beobachtung von *Lucanus*, dass, trotz der so überaus grossen Aehnlichkeit zwischen den Rubidium- und Kaliumverbindungen, hinsichtlich der Pflanzenernährung das Kalium durch Rubidium nicht vertreten werden kann, dass sogar bei vollständiger Entfernung aller Kaliumverbindungen Rubidiumsälze auf den Pflanzenorganismus geradezu schädlich wie Gifte wirken. — Die Caesiumverbindungen zeigen das gleiche Verhalten wie die Rubidiumverbindungen.

Aehnlich der Bromverbindung, kristallisiert es in luftbeständigen, glänzenden Würfeln, welche stark salzigen Geschmack besitzen und in Wasser noch löslicher sind als die Bromverbindung.

7). Das Rubidiumsulfat oder neutrale schwefelsaure Rubidium <sup>1)</sup> [ $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ ], welches beim Neutralisieren von Rubidiumhydroxyd- oder Rubidiumkarbonatlösung mittelst Schwefelsäure nach den Gleichungen:

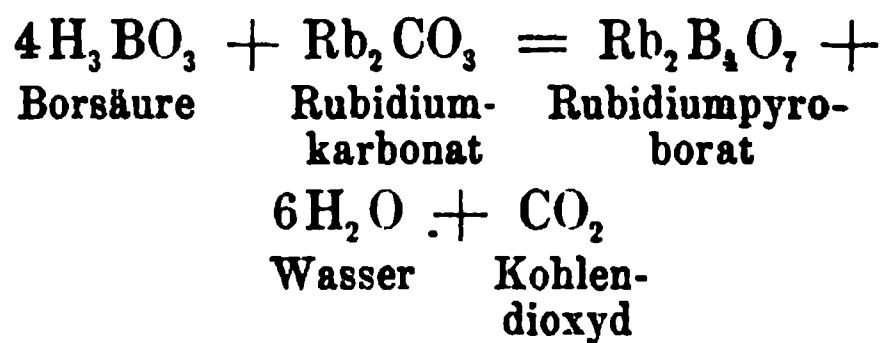


$\text{H}_2\text{O}$   
Wasser

erhalten wird, bildet grosse, glänzende, rhombische Kristalle, welche mit denen des Kaliumsulfats isomorph sind.

Das schwefelsaure Rubidium ist in Wasser sehr leicht löslich, zerknistert beim Erhitzen und verflüchtigt sich schliesslich in höherer Temperatur.

8). Das borsaure Rubidium. zweifach borsaure Rubidium oder Rubidiumpyroborat ( $\text{Rb}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$ ) wird erhalten, wenn man heisse, wässerige, konzentrierte Lösungen von Borsäure und Rubidiumkarbonat vermischt.



Es kristallisiert in kleinen, luftbeständigen, wasserhaltigen, rhombischen Prismen von der Zusammensetzung ( $\text{Rb}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$ ), besitzt laugenhaften Geschmack und ist in heissem Wasser sehr leicht löslich.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 270.

<sup>2)</sup> „ „ 271.

### 3). Ueber das Caesium.

Symbol = Cs. Atomgewicht = 133. Einwertig.

#### Ueber die Verbreitung, Gewinnung und Eigenschaften des Caesiums im allgemeinen.

**Frage 85.** Wie kommt das Caesium in der Natur vor?

**Erkl. 272.** Das Caesium ist das erste durch die Spektralanalyse entdeckte Element. Es wurde in bestimmten Salzen von *Bunsen* in Gemeinschaft mit *Kirchhoff* 1860 aufgefunden. Die von diesen Forschern gegebene Bezeichnungsweise „Caesium“ (von dem lateinischen *caesius* = blau, wie der Himmel) ist darauf zurückzuführen, dass alle flüchtigen Caesiumverbindungen selbst bei Gegenwart anderer Alkalimetalle ein Spektrum liefern, welches durch zwei sehr scharfe, blaue Linien charakterisiert ist.

**Erkl. 273.** In grosser Menge findet sich das Caesium (bis ca. 34% Caesiumoxyd) in dem Mineral Pollux, einem Bestandteile des Elbaer Granits.

**Erkl. 274.** Die Trennung des Caesiums vom Rubidium geschieht durch Ueberführung ihrer Verbindungen in die entsprechenden Alaune, d. h. Doppelverbindungen der Sulfate mit Aluminiumsulfat. Von diesen ist der Rubidiumalaun  $[\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}]$  etwa 3,7 mal leichter löslich in Wasser als der Caesiumalaun  $[\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}]$ .

**Antwort.** Das Caesium<sup>1)</sup> bildet, wie bereits erwähnt, den steten Begleiter des Rubidiums. Im freien Zustande oder als Oxyd kann auch dieses Metall nicht vorkommen. Neben Rubidium findet es sich in einer Reihe weit verbreiteter Mineralien, wie den Lepidolithen, Feldspaten u. s. w., ferner in Gesteinen, z. B. Granit, im Carnallit, sowie in zahlreichen Sool- und Mineralwässern. Die Menge des in den aufgeführten Fällen vorhandenen Caesiums ist — bis auf wenige Ausnahmen<sup>2)</sup> — eine äusserst geringe und steht zumeist hinter der des Rubidiums<sup>3)</sup> noch weit zurück.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 272.

<sup>2)</sup> „ „ 273.

<sup>3)</sup> „ „ 274 und 275.

#### 21). Ueber die Verbindungen des Caesiums im allgemeinen.

**Frage 86.** Welche Verbindungen des Caesiums sind genauer untersucht?

**Erkl. 275.** Das Caesium in metallischem Zustande ist noch nicht dargestellt. Die Versuche, auf elektrolytischem Wege dasselbe zu gewinnen, scheiterten vor allem daran, dass wegen der Seltenheit caesiumreicherer Mineralien grössere Mengen von Caesiumverbindungen nicht zu Gebote standen.

Interessant ist aber das Caesiumamalgam, welches man auf folgende Weise dargestellt hat: Von den aus Platindrähten bestehenden Polen einer elektrischen Batterie lässt man den negativen in Quecksilber tauchen, welches von der zu elektrolysierenden Caesiumsalz-, z. B. Caesiumchloridlösung, bedeckt ist. Das durch den Strom abgeschiedene Caesium verbindet sich sofort mit dem Quecksilber zu dem Caesiumamalgam, welches einesilberweisse kristallinische

**Antwort.** Folgende Caesiumverbindungen<sup>1)</sup> sind bis jetzt eingehend studiert:

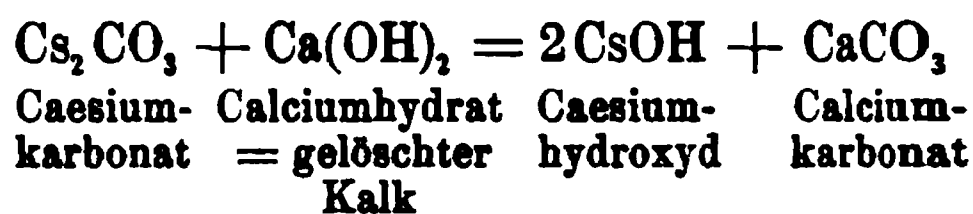
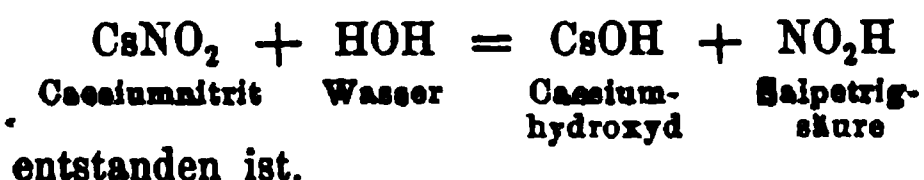
- 1). Caesiumhydroxyd =  $\text{CsOH}$ ,
- 2). „ nitrat =  $\text{CsNO}_3$ ,
- 3). „ karbonat =  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,
- 4). „ chlorid =  $\text{CsCl}$ ,
- 5). „ sulfat =  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ .

1). Das Caesiumhydroxyd, Caesiumoxydhydrat oder Aetzcaesion ( $\text{CsOH}$ ) ist analog wie das Rubidion durch Einwirkung von Calciumhydroxyd (sogen. gelöschtem Kalk) auf Caesiumkarbonat entsprechend der Gleichung:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 275.

Masse bildet. An der Luft ist aber auch diese Legierung nicht beständig, da das in letzterer enthaltene Caesium sehr schnell durch den Sauerstoff der Luft oxydiert wird. Da Caesiumamalgam sich leichter als Rubidiumamalgam zersetzt, Kalium- und Natriumamalgam an trockener Luft ziemlich beständig sind, ist der metallische sog. positive Charakter des Caesiums gegenüber dem des Rubidiums, Kaliums und Natriums am stärksten.

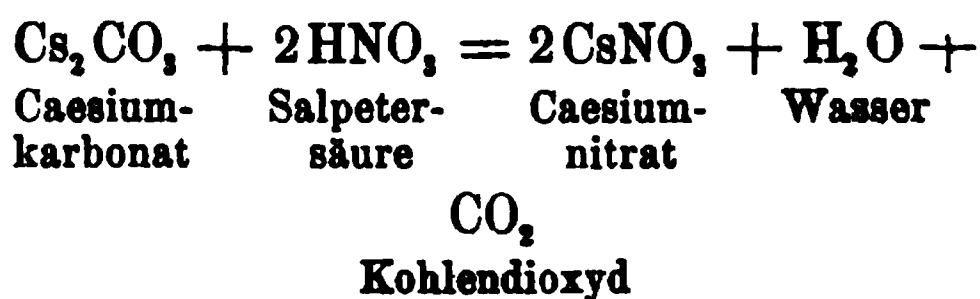
**Erkl. 276.** Der beim Glühen von Caesiumnitrat gewonnene, zum grössten Teile aus salpetrigsaurem Caesium bestehende Rückstand enthält stets etwas Caesiumhydroxyd, welches durch teilweise Zersetzung des Nitrits durch die atmosphärische Feuchtigkeit entsprechend der Gleichung:



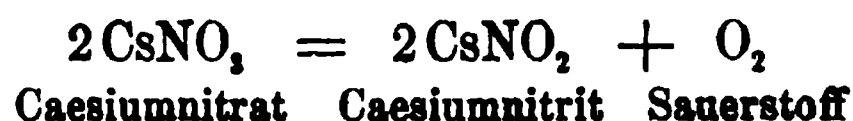
dargestellt worden.

Beim Eindampfen seiner wässerigen Lösungen hinterbleibt es als grauweisse, vor der Glühhitze schmelzende Masse, welche an der Luft zerfliesst, sich in Wasser (unter Selbsterwärmung) zu sog. Caesionlauge löst, auch in Alkohol löslich ist und im übrigen die gleichen Eigenschaften wie Kaliumhydroxyd besitzt.

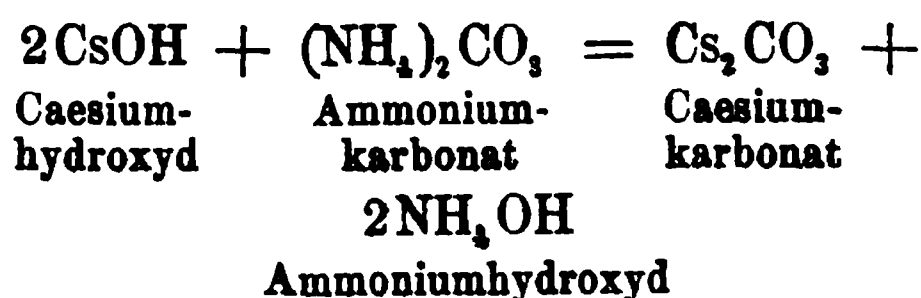
2). Das **salpetersaure Caesium** oder **Caesiumnitrat** ( $\text{CsNO}_3$ ) wird am einfachsten durch Neutralisieren von wässerigen Caesiumkarbonatlösungen mit verdünnter Salpetersäure gewonnen. Seine Bildung verläuft nach der Gleichung:



Es bildet kleine, wasserfreie, prismatische, hexagonale Kristalle, ist in Wasser und Alkohol weniger leicht löslich als Kalisalpeter, schmilzt bereits vor Rotglut und gibt bei weiterem Erhitzen Sauerstoff ab, indem es zum Teil in salpetrigsaures Caesium übergeht<sup>1)</sup>:



3). Das **Caesiumkarbonat** oder **kohlensaure Caesium** ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ) wird in gleicher Weise, wie das entsprechende Rubidiumsalz beim Verdampfen wässriger Caesiumhydroxyd- und Ammonkarbonatlösungen nach der Gleichung:



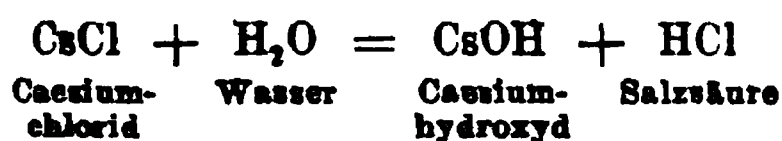
gewonnen.

Es bildet wasserhaltige, leicht zerfliessliche Kristalle oder in wasserfreier Form

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 276.

**Erkl. 277.** Im Gegensatz zum Caesiumkarbonate ist das kohlensaure Rubidium in Alkohol schwer löslich. Auf dieser verschiedenen Löslichkeit der Karbonate beruht eine zweite<sup>1)</sup> Methode der Trennung des Caesiums vom Rubidium in ihren Verbindungen.

**Erkl. 278.** Wie *Bunsen* beobachtet hat, wird Caesiumchlorid beim Schmelzen an feuchter Luft leicht alkalisch, was darauf zurückzuführen ist, dass eine teilweise Zersetzung des Chlorids durch Wasser zu Caesionhydrat entsprechend der Gleichung:



stattfindet.

**Erkl. 279.** Wie das Rubidiumchlorid vermag auch Chlorcaesium Doppelverbindungen mit anderen Chloriden zu bilden, welche jedoch nur theoretisches Interesse besitzen.

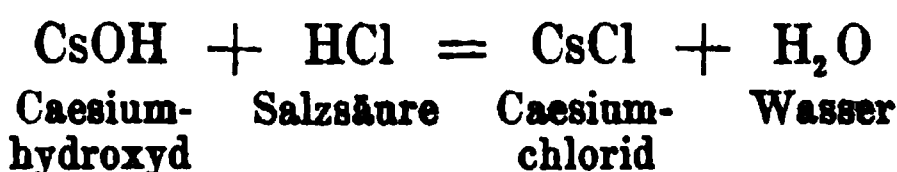
**Erkl. 280.** Saures Caesiumsulfat ( $\text{CsHSO}_4$ ) und Caesiumpyrosulfat ( $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ) entstehen in gleicher Weise wie die entsprechenden Rubidiumverbindungen<sup>2)</sup>, sind aber bislang nicht näher untersucht.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 274.

<sup>2)</sup> „ „ 270.

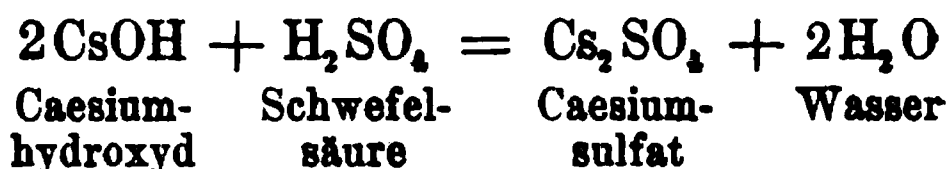
weisse, bei Rotglut schmelzende Massen, die äusserst hygroskopisch sind. Seine wässerigen Lösungen reagieren stark alkalisch. In Alkohol ist es sehr leicht löslich<sup>1)</sup>.

4). Das Chlorcaesium oder Caesiumchlorid ( $\text{CsCl}$ ) gleicht dem Rubidiumchlorid in jeder Hinsicht und wird beim Neutralisieren wässriger Aetzcaesionlösung mittelst Salzsäure nach der Gleichung:



erhalten. Wie das Rubidiumchlorid<sup>3)</sup> kristallisiert es in Würfeln, löst sich leicht in Wasser, schmilzt vor Rotglut und verdampft bei höherer Temperatur.

5). Das Caesiumsulfat oder schwefelsaure Caesium<sup>1)</sup> [ $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ ] wird bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Aetzcaesionlauge erhalten:



Aus Wasser kristallisiert dasselbe in wasserfreien, luftbeständigen Prismen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 277.

<sup>2)</sup> „ „ 278 und 279.

<sup>3)</sup> „ „ 280.

## 4). Ueber das Natrium.

Symbol = Na. Atomgewicht = 23. Einwertig.

### 1). Ueber das Vorkommen des Natriums im allgemeinen.

**Frage 87.** Wie findet sich das Natrium in der Natur?

**Erkl. 281.** Das Natrium wird auch noch: „Natrium“, „Natronium“ und „Natronmetall“ genannt. Im Englischen und Französischen führt es hauptsächlich den Namen „Sodium“.

**Antwort.** Das Natrium<sup>1)</sup>, welches dem Kalium äusserst ähnlich ist, kann, wie dieses<sup>2)</sup>, weder in freier Form, d. i. als Metall, noch als Oxyd vorkommen. In Verbindungen mit anderen Elementen

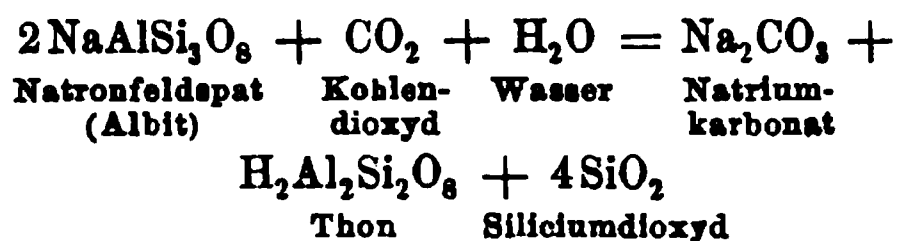
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 281.

<sup>2)</sup> „ „ Antw. auf Frage 7.

**Erkl. 282.** Der Albit oder Natronfeldspat entspricht hinsichtlich seiner Zusammensetzung dem Orthoklas oder Kalifeldspat<sup>1)</sup> und ist ein Natriumaluminiumsilikat von der Formel  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ; der Labrador besteht aus wechselnden Mengen von Natriumaluminium- und Calciumaluminiumsilikat ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ ).

**Erkl. 283.** Von geringerer Wichtigkeit ist das natürliche Vorkommen des Kryoliths, einer Doppelverbindung von Aluminium- mit Natriumfluorid ( $\text{AlF}_3, 3\text{NaF}$ ) und das des Borax oder Tinkals ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$ ).

**Erkl. 284.** Ueber den durch die Atmosphären bedingten Zerfall der Gesteine, welche unsere Gebirge zusammensetzen, vgl. Erkl. 19. In gleicher Weise, wie der Orthoklas, zersetzt sich hierbei auch der Natronfeldspat, indem nach der Gleichung:



neben Thon und Kieselerde (Siliciumdioxyd) Natriumkarbonat entsteht.

**Erkl. 285.** *Lucanus* hat durch Versuche festgestellt, dass Natriumverbindungen bei gänzlichem Fehlen der Kalisalze auf die Dauer das Wachstum der Pflanzen nicht zu unterhalten vermögen. Ob aber Natriumsalze für die Vegetation der Pflanzen ganz entbehrlich sind, ist bis jetzt nicht sicher erwiesen.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 19.

findet es sich dagegen in überaus grossen Mengen sowohl im Mineralreiche, wie auch im Pflanzen- und Tierreiche, weit verbreitet.

Besonders wichtig ist seine Verbindung mit dem Halogen Chlor, das Chlornatrium oder Steinsalz, welches im Meerwasser, in den Salzsoolen, in zahlreichen Mineral- und Quellwassern, sowie namentlich in den verschiedensten Steinsalzlagerstätten (bei Wieliczka, Stassfurt etc.) enthalten ist. Von grosser Bedeutung ist ferner das natürliche Vorkommen des Nitrats als sogen. Chilesalpeter in Peru und Chile. Ferner bildet es einen wichtigen Bestandteil vieler Silikate, in welchen es entweder allein, z. B. im Albit- oder Natronfeldspat, Labrador<sup>1)</sup> etc., oder mit Kalium, Calcium und anderen Erdalkalimetallen vorkommt<sup>2)</sup>. Auch in dem Ackerboden, welcher durch allmählichen Zerfall<sup>3)</sup> dieser und ähnlicher gesteinsbildender Mineralien entstanden ist, sind daher Natriumsalze enthalten, die wegen ihrer Löslichkeit weiter von den darauf wachsenden Pflanzen<sup>4)</sup> aufgenommen werden und so auch an dem Aufbau der letzteren — freilich in weit geringerem Masse als die Kaliumsalze — Teil nehmen. Dagegen sind die Seepflanzen infolge des im Meerwasser enthaltenen Chlornatriums sehr reich an Natriumverbindungen. In höherem Grade als die Verbindungen des Kaliums finden sich schliesslich die des Natriums im tierischen Körper, von welchem dieselben neben Kaliumsalzen mit den Pflanzen aufgenommen, von dem aber vorwiegend die schwerer löslichen Natriumverbindungen zurückgehalten werden.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 282.

<sup>2)</sup> „ „ 283.

<sup>3)</sup> „ „ 284.

<sup>4)</sup> „ „ 285.

## 2). Ueber die Darstellung des Natriums im allgemeinen.

**Frage 88.** Wie wird metallisches Natrium gewonnen?

**Antwort.** Das metallische Natrium lässt sich nach folgenden Methoden gewinnen, welche den bei der Darstellung des Kaliums angegebenen analog sind:



**Erkl. 286.** Nachdem *Davy* 1807 das Kaliumhydroxyd zerlegt und auf diesem Wege metallisches Kalium entdeckt hatte, gelang es ihm bald darauf (1808), in analoger Weise das Natrium darzustellen. Zu bemerken ist, dass die elektrolytische Zersetzung des Aetznatrons weniger leicht als die des Aetzkalis erfolgt.

**Erkl. 287.** Auch die Darstellung des Natriums aus seinem Hydroxyd mittelst glühenden Eisens rührt von *Gay-Lussac* und *Thénard*<sup>1)</sup> her. Nach ihren Angaben wird wegen der langsameren Verdampfbarkeit des Natriums dem Natriumhydrat zweckmässig Kalihydrat beige-mischt. Durch das leichter verdampfende Kalium wird alsdann auch das Natrium in die Vorlagen mitgerissen. Lässt man die auf diese Weise in den mit Steinöl gefüllten Vorlagen kondensierten Gemische, welche aus einer Legierung von Kalium und Natrium bestehen, unter einer dünnen Schicht Petroleum einige Zeit an der Luft stehen, so wird das Kalium langsam, aber vollständig oxydiert, während das Natrium unverändert bleibt.

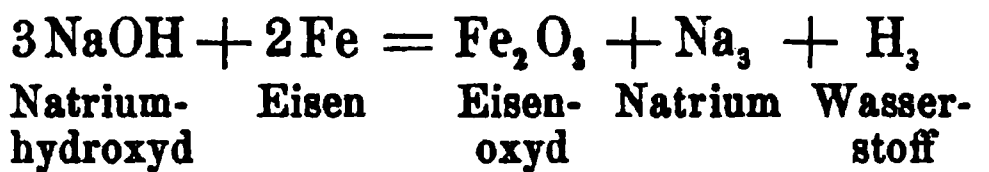
**Erkl. 288.** Zur Gewinnung des metallischen Natriums durch Glühen von Soda mit Kohle dienen Oefen von der gleichen Konstruktion, wie sie bei der Darstellung des Kaliums<sup>2)</sup> benutzt werden.

Als Reduktionsmittel kann Holzkohle verwandt werden; geeigneter sind indessen Steinkohlen, weil von den bei ihrer Verkohlung entstehenden Gasen die Natriumdämpfe schneller in die Vorlagen übergeführt werden. Dem aus Soda und Kohle bestehenden Gemische wird zweckmässig Kreide hinzugesetzt, um so eine Trennung der leicht schmelzenden Soda von der Kohle zu vermeiden, was dadurch ermöglicht wird, dass die Schmelze infolge der Beimischung von Calciumkarbonat auch bei höherer Temperatur breiig bleibt, also sich nicht entmischen kann.

**Erkl. 289.** Da das Natriumkarbonat ein äusserst billiges Handelsprodukt ist und durch die Kohle leichter, d. i. bei niedrigerer Temperatur, als Kaliumkarbonat zersetzt wird, jene bei der Kaliumgewinnung entstehende lästige Doppelverbindung von Kohlenoxyd mit Metall hier überhaupt nicht entsteht, so ist diese Darstellung des Natriums aus Soda und Kohle nur mit geringen Unkosten verknüpft und ausserdem völlig gefahrlos.

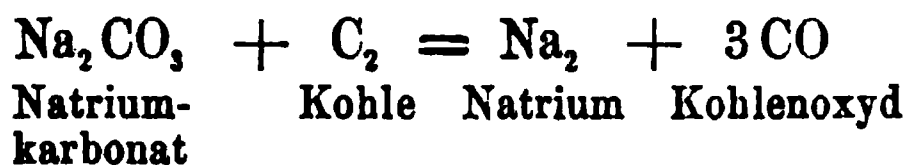
1). durch elektrolytische Zersetzung des Natriumhydrats, welches in Wasserstoff, Sauerstoff und metallisches Natrium zerlegt wird<sup>1)</sup>; letzteres scheidet sich in Form kleiner Metallkugeln am negativen Pol neben Wasserstoff aus.

2). wenn ein Gemenge von Natriumhydrat und Eisen<sup>2)</sup> bis zur Weissglut erhitzt wird, bei welcher das Eisen grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt als das Natrium, so dass es sich mit dem Sauerstoff des Aetznatrons unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung und unter Freiwerden von Natrium vereinigt, entsprechend der Gleichung:



Von praktischer Bedeutung ist indessen nur die Gewinnung des Natriums

3). aus Natriumkarbonat durch Glühen mit Kohle<sup>3)</sup> bei Weissglut; die Kohle reduziert das Karbonat unter Bildung von Kohlenoxyd, entsprechend der Gleichung:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 286.

<sup>2)</sup> " " 287.

<sup>3)</sup> " " 288 und 289.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 22.

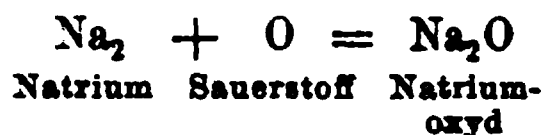
<sup>2)</sup> " " 23.

## 3). Ueber die Eigenschaften des Natriums im allgemeinen.

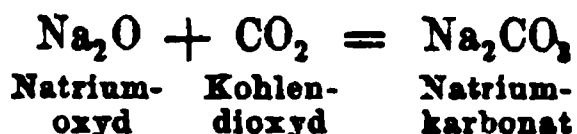
**Frage 89.** Was ist über die Eigenschaften des Natriums erwähnenswert?

**Erkl. 290.** Das Spektrum des Natriums und seiner Verbindungen zeigt nur eine, aber sehr glänzende gelbe Linie, welche an der gleichen Stelle liegt, wie die Linie D des Sonnenspektrums.

**Erkl. 291.** Die Veränderung des Natriums an der Luft nimmt folgenden Verlauf. Zunächst wird durch den atmosphärischen Sauerstoff das Metall nach der Gleichung:

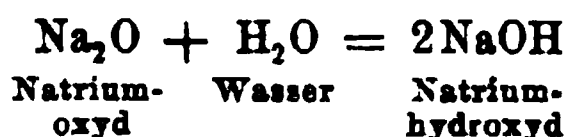
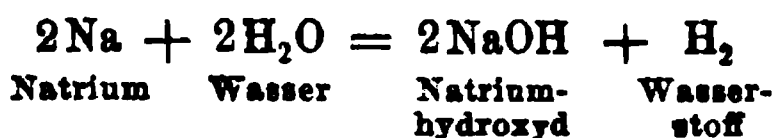


zu Natriumoxyd oxydiert, welches sich alsdann weiter mit dem Kohlendioxyd der Luft zu Natriumkarbonat entsprechend der Gleichung:



vereinigt.

Diesem Prozesse läuft meistens noch ein dritter parallel, indem nämlich die Wasserdämpfe der atmosphärischen Luft einen Teil des Metalls resp. des vorher gebildeten Oxyds in Hydrat überführen:



**Antwort.** Das metallische Natrium bildet ein auf frischer Schnittfläche silberweisses, das Kalium noch an Glanz übertreffendes, Metall<sup>1)</sup> vom spezifischen Gewichte 0,97 bis 0,98. An der Luft verändert<sup>2)</sup> es sich in gleicher Weise wie Kalium, wenn auch langsamer als letzteres; dabei geht es unter Sauerstoff- und Kohlendioxydaufnahme an der Oberfläche in Oxyd bzw. Karbonat über.

Es ist bei — 20° hart, bei gewöhnlicher Temperatur knetbar, wie Wachs, und erst gegen 95° flüssig. Bei Rotglut verflüchtigt sich das Natrium in farblosen Dämpfen. Unter bestimmten Bedingungen kann es auch kristallisiert (in Würfeln oder Tetraëdern) erhalten werden. Gegen Wasser verhält es sich genau wie Kalium, indem es dasselbe unter Wasserstoffentwicklung zersetzt; hierbei tritt Entzündung aber nur dann ein, wenn das Wasser auf ca. 60° erwärmt oder die Bewegung der auf dem Wasser rotierenden Metallkugel gehemmt wird. Die chemische Verwandtschaft des Natriums zu den Halogenen, dem Schwefel und zu anderen Elementen ist fast ebenso gross wie die des Kaliums.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 290.

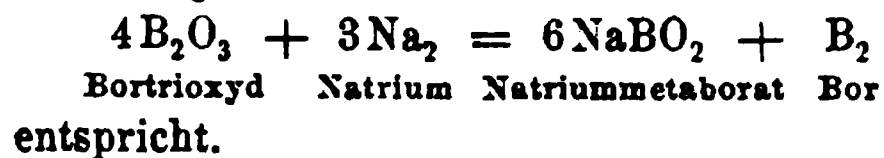
<sup>2)</sup> „ „ 291.

## 4). Ueber die Verwendung des Natriums im allgemeinen.

**Frage 90.** Welche praktische Verwendung findet das Natrium im allgemeinen?

**Erkl. 292.** Als Reduktionsmittel findet das Natrium wegen seines geringeren Preises gegenüber dem Kalium eine weit ausgedehntere Verwendung als dieses. Nur ist zu bemerken, dass die Umsetzungen mit Natrium im allgemeinen eine etwas höhere Temperatur erfordern und weniger lebhaft verlaufen.

**Erkl. 293.** Als Beispiel für die Reduktion von Oxyden mittelst Natriums sei die Gewinnung des Bors aus Bortrioxyd erwähnt, welche der Gleichung:



**Antwort.** Auf der überaus grossen Verwandtschaft des Natriums zum Sauerstoff, zu den Halogenen etc. beruht die vielseitige Anwendung dieses Metalls. Einerseits dient es (hauptsächlich) zur Reduktion<sup>1)</sup> gewisser Oxyde, d. h. zur Abscheidung des Metalls oder Metalloids aus letzteren, andererseits wird es zur Zersetzung einer Anzahl von Chloriden, besonders Metallchloriden<sup>2)</sup>, verwandt, aus denen auf diese Weise ebenfalls das darin enthaltene Metall isoliert wird.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 292 und 293.

<sup>2)</sup> „ „ 294.

**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

**Bemerkt sei hier nur:**

- 1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.**
- 2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.**
- 3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.**
- 4).<sup>o</sup> Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem Abonnementspreise von 25 Pfg. pro Heft**
- 5). Die Reihenfolge der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.**
- 6). Das Werk enthält Alles, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.**
- 7). Das Werk ist ein praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch für Lehrer und Examinatoren, das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch für Fachleute und Techniker jeder Art.**
- 8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.**

---

 **Das vollständige**

## **Inhaltsverzeichnis** **der bis jetzt erschienenen Hefte**

**kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.**

---

**Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.**



736. Heft.

Preis  
des Heftes  
**25 Pf.**

**Chemie**  
und chemische Technologie.  
Forts. v. Heft 735. — Seite 97—112.  
Mit 1 Figur.



**Vollständig gelöste**  
**Aufgaben-Sammlung**

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —  
mit  
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten  
erläutert durch

**viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,**  
aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Straßen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen etc. etc

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.  
zum einzig richtigen und erfolgreichen  
Studium, zur Forthilfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung  
der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse  
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

**Chemie und chem. Technologie**

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 735. — Seite 97—112. Mit 1 Figur.

**Inhalt:**

Ueber die Entdeckung des Natriums. — Ueber die Verbindungen des Natriums mit Wasserstoff. — Ueber das Wasserstoffnatrium oder Natriumhydrogenid. — Ueber die Verbindungen des Natriums mit Sauerstoff. — Ueber das Natriumoxyd. — Ueber die Verbindungen des Natriums mit Sauerstoff und Wasserstoff. — Ueber das Natriumhydroxyd. — Ueber die Darstellung, die Eigenschaften und die Verwendung des Natriumhydroxyds. — Ueber die Verbindungen des Natriums mit Stickstoff und Sauerstoff, die Natriumsalze der Stickstoffsäuren. — Ueber das salpetrigsaure Natrium oder Natriumnitrit. — Ueber das salpetersaure Natrium. — Ueber die Verbindungen des Natriums mit Kohlenstoff und Sauerstoff, über die Natriumsalze der Kohlensäure. — Ueber das neutrale oder gesättigte Natriumkarbonat, die sog. Soda. — Ueber die sogen. natürliche Soda. — Ueber die auf chemischem Wege dargestellte, sog. künstliche Soda. — Ueber Leblancs Sodaprocess.

Stuttgart 1890.

Verlag von Julius Maier.

■ Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann

**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

# PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein Ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25  $\mathcal{M}$  pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen, etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkheit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teiles der mathematischen Disziplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit übrig bleibt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehalten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schul-Unterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapitale lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

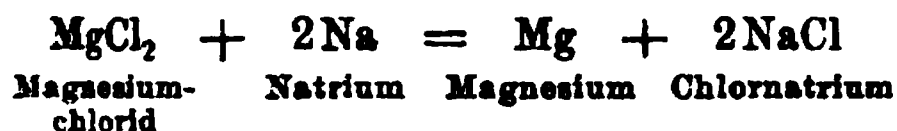
**Stuttgart.**

**Die Verlagshandlung.**



**Erkl. 294.** An Stelle des Kaliums verwendet man auch bei der Zersetzung der aus Aluminium- und Natriumchlorid bestehenden Doppelverbindung meist das billigere Natrium.

Durch Zusammenschmelzen von trockenem Magnesiumchlorid mit Natrium bei Gegenwart gewisser Flussmittel wird metallisches Magnesium gewonnen, entsprechend der Gleichung:



Derartige Reduktionen mittelst metallischen Natriums müssen möglichst bei Luftabschluss vorgenommen werden. Sie verlaufen meistens äusserst energisch. In sehr vielen Fällen kann man vorteilhaft die weit schwächer reduzierend wirkende Legierung von Quecksilber mit Natrium verwenden.

## 5). Ueber die Entdeckung des Natriums im allgemeinen.

**Frage 91.** Was ist über die Entdeckung des Natriums erwähnenswert?

**Erkl. 295.** Die Bezeichnung Natrium steht in Beziehung zu der des Hydroxyds, des Natrons. *Davy* nannte den aus letzterem elektrolytisch dargestellten Körper, welchen er als Element erkannt hatte, Sodium; *Gilbert* schlug im Deutschen die Bezeichnungsweise Natronium vor, welche in abgekürzter Form als Natrium später allgemein angenommen wurde.

**Antwort.** Die Entdeckung des Natriums <sup>1)</sup> schloss sich unmittelbar an die des Kaliums. Obwohl *Davy*, der Entdecker beider Metalle, dieselben als Elemente auffasste, so glaubten anfänglich zahlreiche andere Chemiker, dass es Wasserstoffverbindungen neuer Elemente seien. Eingehende Untersuchungen bestätigten aber bald aufs sicherste *Davys* Annahme.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 295.

## 22). Ueber die Verbindungen des Natriums mit Wasserstoff.

**Frage 92.** Was ist über die Vereinigung des Natriums mit Wasserstoff anzuführen?

**Antwort.** Aehnlich wie das metallische Kalium <sup>1)</sup> vermag auch das Natrium unter gewissen Bedingungen sich direkt mit Wasserstoff zu vereinigen; die hierbei entstehende Verbindung ist:



<sup>1)</sup> Siehe Antw. der Frage 12.

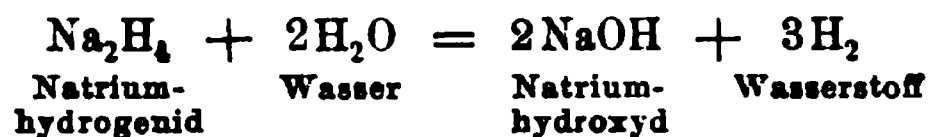
## Ueber das Wasserstoffnatrium oder Natriumhydrogenid im allgemeinen.

Formel =  $\text{Na}_2\text{H}_4$ . Molekulargewicht = 50.

**Frage 93.** Was ist von der Darstellung und den Eigenschaften des Natriumhydrogenids bemerkenswert?

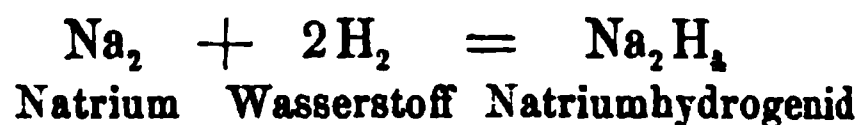
**Antwort.** Natriumwasserstoff, Wasserstoffnatrium oder Natriumhydrogenid ( $\text{Na}_2\text{H}_4$ ) bildet sich beim Erhitzen von metallischem Natrium im Wasserstoff-

**Erkl. 296** Von Wasser werden das Natriumhydrogenid und die analoge Kaliumverbindung in gleicher Weise unter Wasserstoffentwicklung zersetzt:



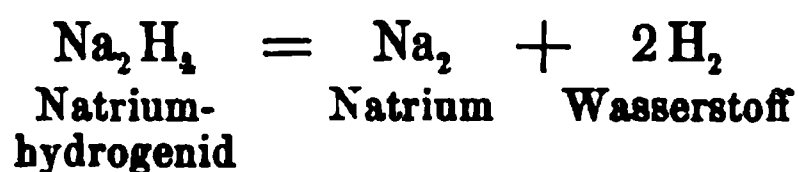
Durch diese Reaktion ist auch die Zusammensetzung jener Wasserstoffverbindungen ermittelt.

strome auf 300—420°, indem von dem erhitzten Metall Wasserstoff gemäss der Gleichung:



aufgenommen wird.

Das Natriumhydrogenid ist eine silberweisse, metallglänzende, bei gewöhnlicher Temperatur weiche Masse, welche von Wasser<sup>1)</sup> stürmisch zersetzt und vor dem völligen Schmelzen spröde und kristallinisch wird. Ueber 400° erhitzt, im Vakuum bereits bei 330°, zerfällt es in seine Bestandteile nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 296.

## 23). Ueber die Verbindungen des Natriums mit Sauerstoff.

**Frage 94.** Welche Oxyde des Natriums sind bekannt?

**Erkl. 297.** Das Natriumsub- und Natrium-superoxyd gleichen vollständig den entsprechenden Kaliumverbindungen und besitzen nur theoretisches Interesse. Es sei daher auf das bei letzteren Gesagte<sup>1)</sup> hingewiesen.

<sup>1)</sup> Siehe Antw. auf Frage 15 und 16.

**Antwort.** Das Natrium vermag sich mit Sauerstoff zu folgenden drei Verbindungen zu vereinigen:

- 1). Natriumsuboxyd =  $\text{Na}_2\text{O}$ ,
- 2). Natriumoxyd =  $\text{Na}_2\text{O}$ ,
- 3). Natriumsuperoxyd =  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 297.

### Ueber das Natriumoxyd im allgemeinen.

Formel =  $\text{Na}_2\text{O}$ . Molekulargewicht = 62.

**Frage 95.** Wie lässt sich Natriumoxyd darstellen und welche Eigenschaften besitzt dasselbe?

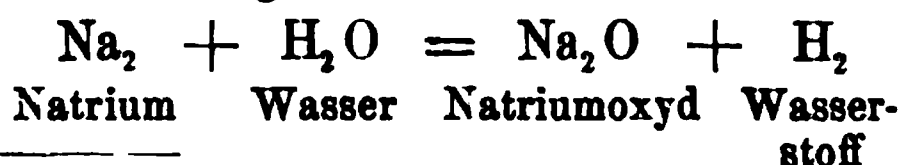
**Erkl. 298.** Für das Natriummonoxyd ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), welches von den Franzosen als soude, von den Engländern als Soda bezeichnet wird, findet man zuweilen noch andere Namen, wie: „mineralisches Laugensalz“, „Natron“ u. s. w. Diese aus alter Zeit herrührenden Bezeichnungen sind inkorrekt und daher zu verwerfen.

**Antwort.** Das Natriumoxyd<sup>1)</sup> oder Natriummonoxyd entsteht:

1). wenn Natrium in dünnen Scheibchen an trockner Luft erhitzt wird:

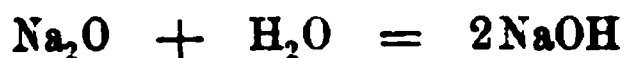


2). durch Zersetzung von zwei Atomen Natrium mit genau einem Molekule Wasser:



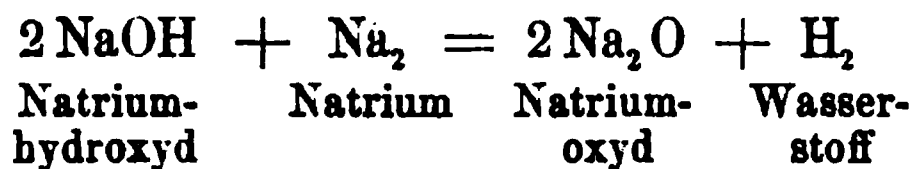
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 298.

**Erkl. 299.** Von Wasser wird das Natrium-oxyd äusserst stürmisch nach der Gleichung:



**Natriumoxyd    Wasser    Natriumhydroxyd**  
**in Natriumhydroxyd übergeführt.**

3). beim Erhitzen von zwei Atomen Natrium mit zwei Molekulen Natriumhydroxyd, entsprechend der Gleichung:



Das Natriummonoxyd bildet eine graue Masse, welche bei Rotglut schmilzt und sich mit Wasser <sup>1)</sup> energisch zu Natriumhydroxyd umsetzt.

**<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 299.**

## 24). Ueber die Verbindungen des Natriums mit Sauerstoff und Wasserstoff.

**Frage 96.** Was ist über die Verbindbarkeit des Natriums mit Sauerstoff und Wasserstoff anzuführen?

**Erkl. 300.** Das Natriumhydroxyd wird auch noch: „Natronhydrat“, „Aetznatron“, „kaustische Soda“, „Natriumhydriumoxyd“, „Mineralalkali“ etc. genannt. In fremden Sprachen führt es die Namen: lateinisch = Natrium hydricum, Natrium causticum, Soda caustica; englisch = Caustic soda; französisch = Soude caustique, Hydrate de Soude; spanisch = Sosa und Soda.

**Antwort.** Wie das Kalium vermag auch das Natrium nur eine Verbindung mit Sauerstoff und Wasserstoff,

das Natriumhydroxyd oder Natriumhydrat <sup>1)</sup> = NaOH,  
zu bilden.

<sup>1</sup>) Siehe Erkl. 300.

# Ueber das Natriumhydroxyd im allgemeinen.

**Formel = NaOH. Molekulargewicht = 40.**

### a). Ueber die Darstellung des Natriumhydroxyds.

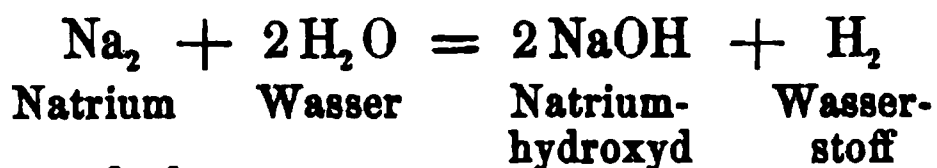
**Frage 97. Wie gewinnt man Natriumhydroxyd?**

**Erkl. 301.** Nur wenn es darauf ankommt, ein absolut reines Natriumhydroxyd darzustellen, welches frei von jeglicher Spur von Salzen sein soll, ist man auf die Darstellungsmethode mittelst metallischen Natriums und Wassers angewiesen. Ein solches Aetznatron ist naturgemäss ziemlich teuer, findet aber nur in der Analyse (beschränkte) Anwendung.

**Erkl. 302.** Die technische Gewinnung des Natriumhydroxyds aus Soda nahm man bislang in grossen hölzernen Kübeln vor, in welchen die konzentrierte, heisse Sodalösung mit der nötigen Menge des zu Brei angerührten gelöschten Kalks versetzt wurde. Nach einiger Zeit lässt sich eine ziemlich reine Lauge, sog.

**Antwort.** Das Natriumhydroxyd oder Natronhydrat kann nach folgenden Methoden gewonnen werden:

1). durch Zersetzung<sup>1)</sup> des Wassers mittelst metallischen Natriums, welche nach der Gleichung:



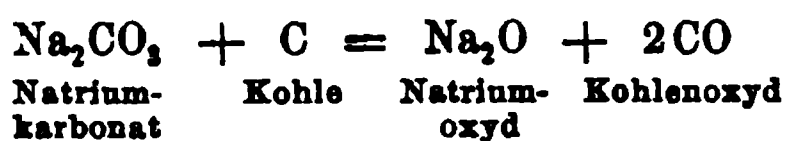
**stattfindet,**

2). beim Auflösen von Natriumoxyd in Wasser, mit welchem sich dasselbe entsprechend der Gleichung:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 301.

Aetznatronlauge, von dem aus Calciumkarbonat bestehenden Bodensatze abziehen. Dieselbe wird in gusseisernen Schalen eingedampft, wobei mit zunehmender Konzentration die gelösten Salze sich allmählich abscheiden; dieselben werden durch Abschöpfen entfernt. Durch Eindampfen der Lauge bis zur Trockne wird das wasserhaltige sog. trockne Aetznatron (*Natrum causticum siccum*) gewonnen; durch weiteres Erhitzen des letzteren bis zum Rotglühen entsteht das wasserfreie, geschmolzene Aetznatron (*Natrum causticum fusum*). Letzteres, in Stangenform gegossen, führt im Handel die Bezeichnung Stangennatron (*Natrum fusum in bacillos*).

**Erkl. 303.** Zur Zeit wird das Aetznatron fast ausschliesslich als Nebenprodukt bei der Sodafabrikation nach *Leblancs* Prozesse gewonnen und zwar entweder aus den viel Natron enthaltenden Mutterlauge, die nach dem Auskristallisieren und Abschöpfen der Soda hinterbleiben, oder durch eine gewisse Modifikation des Prozesses, indem man nämlich absichtlich von vornherein zu der Sodaschmelze so viel Kohle hinzusetzt, dass dadurch das entstandene Natriumkarbonat zu Natriumoxyd reduziert wird, entsprechend der Gleichung:



Beim Auslaugen der Schmelze <sup>1)</sup> erhält man alsdann eine mehr oder weniger reine Natronlauge.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 299.

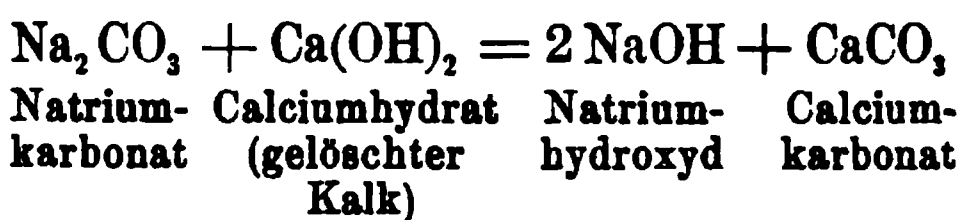
$$\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH}$$

Natriumoxyd   Wasser   Natriumhydroxyd

zu Natriumhydrat umsetzt.

Diese genannten Bildungsweisen haben aber nur theoretisches Interesse. Von praktischer Bedeutung ist allein die Darstellung <sup>1)</sup> desselben:

3). aus Natriumkarbonat mittelst Calciumhydrats, des sog. gelöschten Kalks; die hierbei stattfindende Reaktion ist der Umwandlung des kohlensauren Kaliums analog und lässt sich durch die Gleichung:



ausdrücken.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 302 und 303.

## b). Ueber die Eigenschaften des Natriumhydroxyds.

**Frage 98.** Welche Eigenschaften besitzt das Natriumhydroxyd?

**Erkl. 304.** Die geschichtliche Entwicklung unserer Kenntnisse über das Natriumhydroxyd ist bereits in der Antw. auf Frage 23 sowie in Erkl. 51 angegeben.

**Erkl. 305.** Unter bestimmten Verhältnissen kann das Natronhydrat in vollkommen ausgebildeten Kristallen erhalten werden. Aus sehr konzentrierten Lösungen des Aetznatrons in Wasser scheiden sich bei niedrigen Temperaturen zuweilen kurze, farblose, monokline Säulen oder dicke, glashelle Tafeln von der Zusammensetzung:  $2\text{NaOH} + 7\text{H}_2\text{O}$  aus. Dieselben schmelzen bereits bei 6° C.

**Antwort.** Das Natriumhydroxyd <sup>1)</sup>, Natronhydrat oder Aetznatron ( $\text{NaOH}$ ) kommt in fester Form wasserfrei und wasserhaltig vor <sup>2)</sup>.

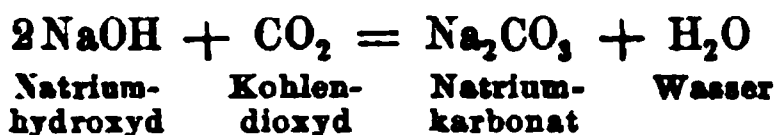
Das wasserfreie sogen. geschmolzene Aetznatron ist eine weisse, durchscheinende, faserig-kristallinische Masse vom spezifischen Gewichte 2,0 bis 2,1. Vor Rotglühhitze schmilzt dasselbe zu einer klaren Flüssigkeit und verdampft bei höheren Temperaturen unzersetzt, aber schwieriger als Aetzkali.

Das wasserhaltige sog. trockene Aetznatron enthält eine mehr oder weniger grosse Menge Wasser, welche beim Schmelzen entweicht, indem gleich-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 304.

<sup>2)</sup> „ „ 305.

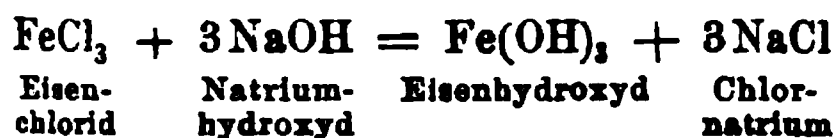
**Erkl. 306.** Festes Aetznatron zerfliesst an feuchter Luft unter Wasseraufnahme zu einer flüssigen, syrupösen Masse, welche aber allmählich wieder fest wird. Dieser Umstand ist darauf zurückzuführen, dass das Aetznatron auch Kohlendioxyd an der Luft absorbiert, sich damit nach der Gleichung:



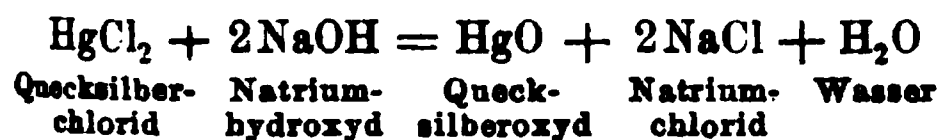
zu Natriumkarbonat umsetzt, welches aber — im Gegensatze zum kohlensauren Kalium — nicht zerfliesslich ist.

**Erkl. 307.** Wegen der grossen Neigung des Aetznatrons, sowohl in fester Form als in Lösung Wasser und Kohlendioxyd zu absorbieren, muss dasselbe in sorgfältig verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Im übrigen gilt auch hier das beim Aetzkali Gesagte<sup>1)</sup>.

**Erkl. 308.** Wird z. B. eine Lösung von Eisentrichlorid mit Natronlauge versetzt, so scheidet sich nach der Gleichung:



unlösliches Eisentrihydroxyd aus. Aus einer Lösung von Quecksilberchlorid wird dagegen auf Zusatz von Natron das Quecksilber in der Form seines Oxyds gemäss der Gleichung:



ausgefällt.

Erwähnt sei noch, dass gewisse Hydroxyde, wie die des Aluminiums, Chroms, Zinks, Bleis u. s. w., in überschüssiger Natronlauge löslich sind.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 47.

zeitig das wasserfreie Natronhydrat entsteht.

Beide besitzen die gleichen chemischen Eigenschaften. Sie sind in Wasser sehr leicht (unter beträchtlicher Selbsterwärmung) löslich, ziehen<sup>1)</sup> aus der Luft begierig Kohlendioxyd und Wasser an und lösen sich ebenfalls in Alkohol.

In fester Form und in Lösung besitzt das Natronhydrat stark alkalische Reaktion und ätzende Wirkungen, kurz alle jene Eigenschaften, welche für die anorganischen Basen charakteristisch sind. So vermag es rotes Lackmuspapier zu bläuen, zahlreiche Farbstoffe zu verändern, mit Säuren die verschiedenartigsten Salze zu bilden u. s. w.

Am wichtigsten ist nun die wässrige Lösung des Aetznatrons, die sog. Natronlauge, welche der Kalilauge vollkommen gleicht und, wie diese, eine sehr ausgedehnte Verwendung findet. Die Natronlauge reagiert alkalisch, wirkt ätzend (weniger stark als Kalilauge), zerlegt die sog. Fette in Glycerin und Fettsäuren, deren Natriumsalze (die sog. Natronseifen) hierbei entstehen, und zersetzt die Lösungen sehr vieler Metallsalze<sup>2)</sup> unter Abscheidung von Metallhydroxyden oder Metalloxyden.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 306 und 307.

<sup>2)</sup> „ „ 308.

### c). Ueber die Verwendung des Natriumhydroxyds.

**Frage 99.** Was ist über die Verwendung des Aetznatrons anzuführen?

**Erkl. 309.** Wegen seines verhältnismässig geringen Preises wird das Aetznatron weit häufiger als das ähnliche, freilich meist energischer wirkende, Kalihydrat benutzt.

**Erkl. 310.** Ueber Fette und Seifen vergl. Erkl. 48.

**Erkl. 311.** Die Fabrikation des Papiers wird in demjenigen Lehrbuche der *Kleyerschen Encyclopädie* ausführlich besprochen werden, welches über die organische Chemie handelt.

**Antwort.** Das Aetznatron (NaOH) findet in der Technik eine sehr ausgedehnte Anwendung<sup>1)</sup>. Besonders wichtig ist seine Benutzung in der Seifenindustrie zur Umwandlung der sog. Fette<sup>2)</sup> in Seifen. In der Papierfabrikation<sup>3)</sup> dient es zur Reindarstellung des Holzstoffs, der sog. Cellulose; ausserdem wird es zur Fabrikation von Oxalsäure<sup>4)</sup> und

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 309.

<sup>2)</sup> „ „ 310.

<sup>3)</sup> „ „ 311.

<sup>4)</sup> „ „ 312.

**Erkl. 312.** Oxalsäure ist eine organische Säure von der Zusammensetzung  $C_2H_2O_4$ . Sie wurde früher aus gewissen Pflanzen, den Oxalisarten, gewonnen. Jetzt wird sie auf weit einfacherem und billigerem Wege durch Schmelzen von Sägespänen (Cellulose) mit Natron in Pfannen bei 200 bis 220° C. dargestellt, wobei sich das in Wasser leicht lösliche Natriumsalz bildet.

**Erkl. 313.** Die kaustische Sodalösung wird lateinisch = *Natrum hydricum solutum*, *Lixivium Sodae*; englisch = *Caustic Soda solution (liquor)*; französisch = *Soude caustique liquide*, *Lessive (Liqueur) des Savonniers* genannt.

Im Handel führt die Natronlauge die Bezeichnung „*liquor natri caustici*“ und kommt hauptsächlich in zwei Sorten, von den spezifischen Gewichten 1,400 bzw. 1,340, vor.

in der Farbentechnik zur Gewinnung von Resorcin, Alizarin etc. verwandt.

Für die Technik ist es in hohem Grade wichtig, den Gehalt einer käuflichen Natronlauge <sup>1)</sup> schnell und doch möglichst genau zu ermitteln. Ausser durch Neutralisation eines kleinen Teils solcher Lauge mit einer Säure von bestimmter Konzentration (sog. Gehalt oder Titer) geschieht dies — und zwar weit bequemer — durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes der betreffenden Lauge. Je nach der Konzentration ist auch das spezifische Gewicht mehr oder weniger hoch. Diese Beziehungen zwischen spezifischem Gewicht und Gehalt an Natriumhydroxyd sind in Tabellen übersichtlich zusammengestellt. Letztere ermöglichen es, für eine von anderweitigen Verunreinigungen freie Lauge nach der Bestimmung ihres spezifischen Gewichtes auch den Gehalt an Natriumhydroxyd sofort abzulesen.

Von *Gerlach* und *Schiff* ist z. B. folgende Tabelle aufgestellt:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 313.

**Tabelle Über den Gehalt der wässerigen Natronlauge an Natronhydrat (NaOH) bei verschiedenem spezifischem Gewichte und einer Temperatur von + 15° C.**

Spezifisches Gewicht	Prozente NaOH	Spezifisches Gewicht	Prozente NaOH	Spezifisches Gewicht	Prozente NaOH
1,643	60	1,437	40	1,225	20
1,633	59	1,426	39	1,213	19
1,622	58	1,415	38	1,202	18
1,611	57	1,405	37	1,192	17
1,601	56	1,395	36	1,181	16
1,591	55	1,384	35	1,170	15
1,580	54	1,374	34	1,159	14
1,570	53	1,363	33	1,148	13
1,560	52	1,351	32	1,137	12
1,550	51	1,343	31	1,126	11
1,540	50	1,332	30	1,115	10
1,529	49	1,321	29	1,103	9
1,519	48	1,310	28	1,092	8
1,508	47	1,300	27	1,081	7
1,499	46	1,290	26	1,070	6
1,488	45	1,279	25	1,059	5
1,478	44	1,269	24	1,046	4
1,468	43	1,258	23	1,035	3
1,456	42	1,247	22	1,023	2
1,447	41	1,236	21	1,012	1



## 25). Ueber die Verbindungen des Natriums mit Stickstoff und Sauerstoff, die Natriumsalze der Stickstoffsäuren.

**Frage 100.** Welche Verbindungen des Natriums mit Stickstoff und Sauerstoff sind bekannt?

**Antwort.** Bis jetzt sind nur folgende zwei Natriumsalze von Stickstoffsäuren bekannt:

**Erkl. 314.** Eine Verbindung von Stickstoff mit Natrium allein existiert nicht, dagegen ist eine solche, welche die drei Elemente: Natrium, Stickstoff und Wasserstoff enthält, nämlich das Natriumamid =  $\text{NH}_2\text{Na}$  bekannt. Dieselbe wird auf gleiche Weise gewonnen, wie das Kaliumamid<sup>1)</sup>, welchem sie auch in allen ihren Eigenschaften gleicht. Aus diesem Grunde braucht auf diese, weniger wichtige Substanz nicht näher eingegangen zu werden.

- a). salpetrigsaures Natrium =  $\text{NaNO}_2$   
b). salpetersaures Natrium =  $\text{NaNO}_3$ .

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 314.

<sup>1)</sup> Siehe Antw. auf Frage 24.

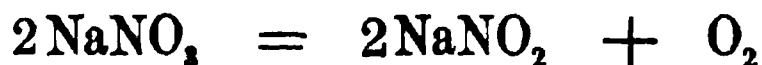
### a). Ueber das salpetrigsaure Natrium oder Natriumnitrit im allgemeinen.

Formel =  $\text{NaNO}_2$ . Molekulargewicht = 69.

**Frage 101.** Wie wird salpetrigsaures Natrium gewonnen?

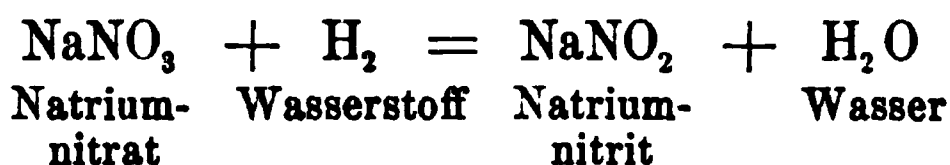
**Antwort.** Das salpetrigsaure Natrium ( $\text{NaNO}_2$ ) wird im allgemeinen nach den gleichen Methoden dargestellt wie das Kaliumnitrit, und zwar:

1). durch Glühen von Natriumnitrat, welches hierbei nach der Gleichung:



Natriumnitrat Natriumnitrit Sauerstoff  
in salpetrigsaures Natrium und Sauerstoff zerfällt.

2). durch Reduktion von salpetersaurem Natrium in wässriger Lösung mittelst nascierenden Wasserstoffs:

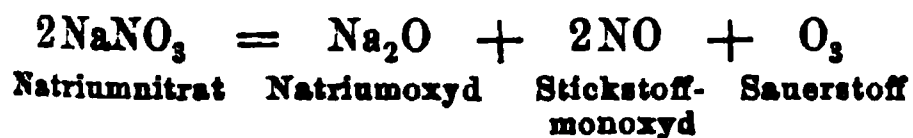


Indessen haben diese beiden Darstellungsweisen keine praktische Bedeutung, sondern nur theoretisches Interesse. In der Technik gewinnt man das Natriumnitrit ausschliesslich<sup>1)</sup>,

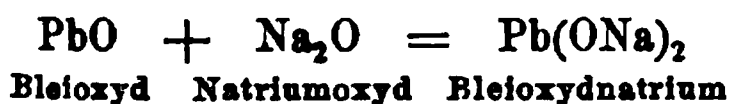
3). indem man das salpetersaure Natrium mit gewissen Metallen: Blei, Eisen, Kupfer etc. längere Zeit bei Schmelz-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 315.

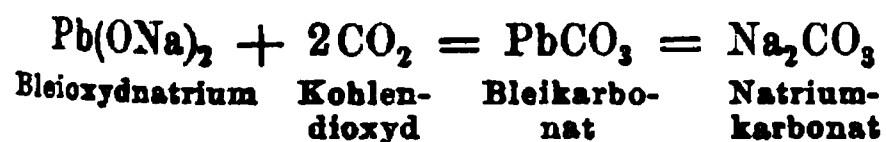
**Erkl. 315.** Bei der technischen Darstellung von Natriumnitrit kommt fast nur diejenige Methode in Frage, welche auf Reduktion des Natriumnitrats zu Natriumnitrit durch gewisse wohlfeile Metalle beruht. Nach einer vielfach angewandten Vorschrift werden z. B. 6 Teile Blei mit 5 Teilen salpetersaurem Natrium einige Zeit geschmolzen, darauf wird die erkaltete und zerkleinerte Schmelze mit Wasser ausgelaugt. Die hierbei erhaltene Lösung enthält etwas Blei gelöst, da der Salpeter beim Glühen zum Teil nach der Gleichung:



in Natriumoxyd verwandelt wird und dieses sich mit dem entstandenen Bleioxyd zu löslichem Bleioxydnatrium vereinigt:



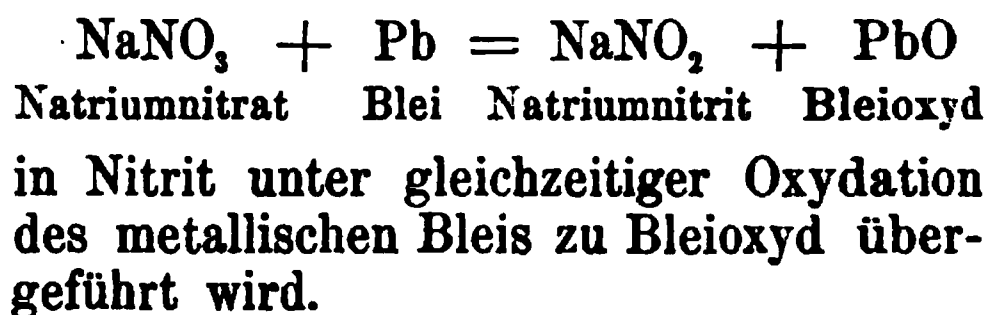
Von letzterem wird die Lösung durch Einleiten von Kohlendioxyd befreit, welches das lösliche Bleioxydnatrium nach der Gleichung:



in unlösliches und daher sich abscheidendes Bleikarbonat verwandelt, das durch Filtration beseitigt wird. Beim Eindampfen des Filtrats kristallisieren zunächst das gelöste Natrium-

karbonat sowie etwa unverändertes Natriumnitrat infolge ihrer Schwerlöslichkeit aus. Nachdem dieselben abfiltriert sind, hinterbleibt beim weiteren Eindampfen des Filtrats ziemlich reines, salpetrigsaures Natrium in Form eines weissen Kristallpulvers, welches schliesslich durch Ausziehen mit absolutem Alkohol und Abdestillieren desselben in völlig reinem Zustande gewonnen wird.

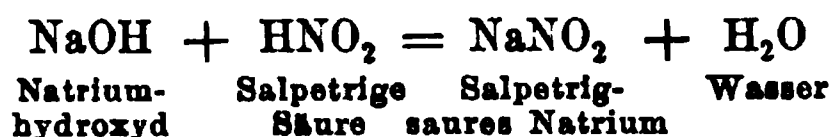
temperatur erhitzt, wobei, falls z. B. Blei zur Reduktion verwandt war, das Nitrat entsprechend der Gleichung:



**Frage 102.** Was für Eigenschaften besitzt das salpetrigsaure Natrium?

**Erkl. 316.** Das salpetrigsaure Natrium wird lateinisch = *Natrum nitrosum*; englisch = *Nitrite of soda*; französisch = *Nitrite de soude* oder *azotite de soude* genannt.

**Erkl. 317.** Die alkalische Reaktion des salpetrigsauren Natriums ist darauf zurückzuführen, dass von den an der Bildung dieses Salzes beteiligten Bestandteilen das Natriumhydrat stark basisch ist, die salpetrige Säure dagegen nur verhältnismässig schwach saure Eigenschaften besitzt, so dass in dem nach der Gleichung:

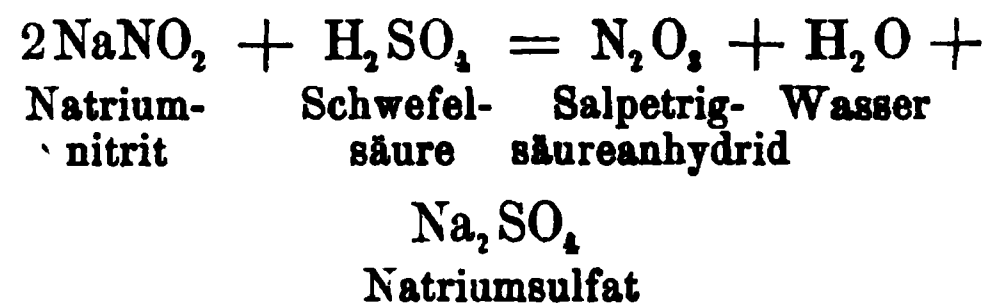


aus Base (Natriumhydroxyd) und Säure (Salpetrigsäure) entstandenem Salz (Natriumnitrit) die Eigenschaften der Base vorwalten, während meist bei derartigen Salzbildungen Ausgleich beider (Neutralisation) eintritt.

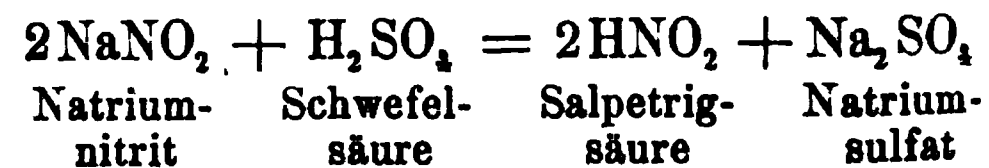
**Erkl. 318.** In Lösung absorbiert das Natriumnitrit, wenn auch langsam, beim Aufbewahren an der Luft, den in letzterer enthaltenen Sauerstoff und geht allmählich in salpetersaures Natrium über.

**Erkl. 319.** Das salpetrigsaure Natrium findet vor allem in der Farbenindustrie eine sehr ausgedehnte Anwendung, und zwar zur Darstellung der sog. Azoverbindungen (vgl. dasjenige Lehrbuch, welches über die „organische Chemie“ handelt).

**Antwort.** Das salpetrigsaure Natrium oder Natriumnitrit <sup>1)</sup> kristallisiert in kleinen, wasserfreien Prismen; es ist in Wasser und warmem Alkohol leicht löslich, zerfliesst auch an der Luft, aber weniger schnell als die entsprechende Kaliumverbindung. Wie letztere, zeigt auch das Natriumnitrit alkalische Reaktion <sup>2)</sup>. Ebenfalls gegen Säuren verhält es sich dem Kaliumsalz ganz gleich; bei der Einwirkung von konzentrierten Säuren wird es nach der Gleichung:

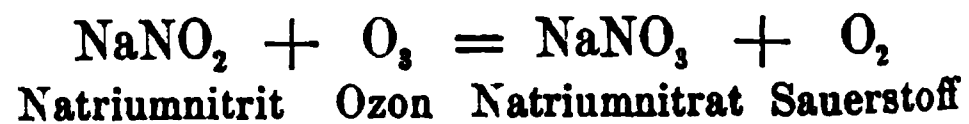


unter Entwicklung von roten Salpetrigsäureanhydriddämpfen zersetzt, während in wässerigen, verdünnten Natriumnitritlösungen auf Zusatz von verdünnten Säuren nach der Gleichung:



freie, in Wasser gelöste Salpetrigsäure gebildet wird.

Von aktivem Sauerstoff <sup>3)</sup> wird auch das salpetrigsaure Natrium zu Nitrat oxydiert:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 316.

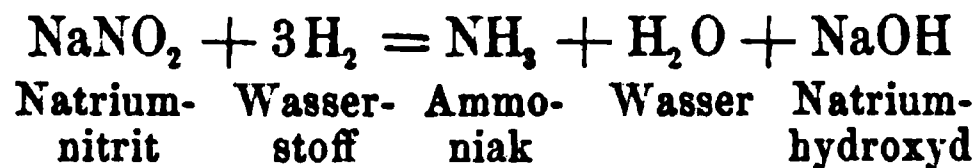
<sup>2)</sup> „ „ 317.

<sup>3)</sup> „ „ 318.

<sup>4)</sup> „ „ 319.

**Erkl. 320.** Ueber die physiologisch-hygienische Bedeutung des salpetrigsauren Natriums, wie überhaupt der Nitrite, vgl. Erkl. 57.

und durch nascierenden Wasserstoff wird es nach der Gleichung:



in Ammoniak übergeführt <sup>1)</sup>).

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 320.

## b). Ueber das salpetersaure Natrium im allgemeinen.

Formel =  $\text{NaNO}_3$ . Molekulargewicht = 85.

**Frage 103.** Was ist über das Vorkommen des salpetersauren Natriums anzuführen?

**Erkl. 321.** Der natürliche Salpeter, der sog. Chilesalpeter des Handels, enthält ausser salpetersaurem Natrium nur geringe Mengen Chlor-natrium, schwefelsaures und salpetrigsaures Natrium neben Kali-, Kalk- und Magnesiumsalzen und zuweilen auch Jodnatrium, welches für die Annahme spricht, dass diese Salpeterlager durch Verwesung von Meerespflanzen entstanden sind.

**Erkl. 322.** Zur Erläuterung der Massenhaftigkeit des in der Natur vorkommenden Salpeters sei erwähnt, dass an der Westküste Amerikas die Ablagerungen des Chilesalpeters eine wechselnde Dicke von  $\frac{1}{4}$ — $1\frac{1}{2}$  Meter und eine Ausdehnung von mehr als 240 Kilometer besitzen.

**Erkl. 323.** Das salpetersaure Natrium entsteht in der oberen Erdrinde in gleicher Weise wie das Kaliumsalz (siehe Erkl. 59 und Bd. I Antw. der Frage 217 Seite 241).

**Antwort.** Das salpetersaure Natrium kommt in grossen Mengen <sup>1)</sup> natürlich vor, und zwar in dem mittleren Teile der regenlosen Westküste Südamerikas, namentlich in Südperu und Bolivia an der Grenze von Chile. Die hier befindlichen Ablagerungen, welche fast unmittelbar unter der Erdoberfläche liegen, bestehen aus nahezu ganz reinem Natriumnitrat <sup>2)</sup> und sind sehr wahrscheinlich durch Verwesung vorweltlicher Seetange entstanden. Ueberall, wenn auch immer nur in geringen Mengen, wird das salpetersaure Natrium ferner als Bestandteil der porösen, oberen Erdschicht <sup>3)</sup> angetroffen, in welcher seine Bildung noch stetig vor sich geht.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 321.

<sup>2)</sup> „ „ 322.

<sup>3)</sup> „ „ 323.

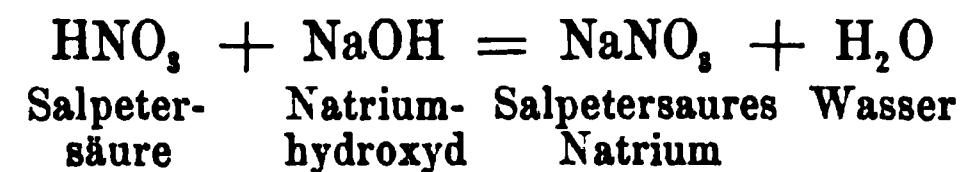
**Frage 104.** Wie wird das salpetersaure Natrium gewonnen?

**Erkl. 324.** Natriumnitrat aus Salpetersäure und Natriumhydroxyd (oder Natriumkarbonat) wird bei verschiedenen chemischen Prozessen als Nebenprodukt erhalten. Zur Darstellung eignet sich letztere Methode selbstverständlich nicht, da ein auf diesem Wege gewonnenes Produkt sich viel zu teuer stellen würde. Vielmehr wird gerade der umgekehrte Prozess (vgl. Bd. I Seite 242): Gewinnung von Salpetersäure aus Salpeter in grossem Massstabe benutzt.

**Erkl. 325.** Der mittelst Brechmaschinen zerkleinerte Chilesalpeter wird in sogen. Auflöse-

**Antwort.** Das salpetersaure Natrium oder Natriumnitrat ( $\text{NaNO}_3$ ) kann

1). durch Neutralisieren von Salpetersäure mit Natriumhydroxyd entsprechend der Gleichung:



erhalten werden; doch findet diese Methode wegen ihrer Kostspieligkeit technisch gar keine Anwendung, um so weniger, da

kesseln mit Wasser unter Erwärmen behandelt, hierauf die gesättigte Salpeterlösung in Klärbottiche übergeführt, dann nach dem Absetzen die klare Lauge abgezogen und langsam in Kristallisierschalen verdampfen gelassen. Von den hierbei sich ausscheidenden Salpeterkristallen lässt man die Mutterlauge abtropfen und erstere unter öfterem Umschäufeln an der Luft trocknen.

2). durch Umkristallisieren des natürlichen sog. Chilesalpeters<sup>1)</sup> auf billige Weise ein ziemlich reines Produkt sehr leicht zu gewinnen ist.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 324.

<sup>2)</sup> „ „ 325.

**Frage 105.** Welche Eigenschaften sind für das Natriumnitrat charakteristisch?

**Antwort.** Das salpetersaure Natrium, Natriumnitrat, der Peru- oder Chilesalpeter ( $\text{NaNO}_3$ ) kristallisiert in wasserfreien, fast würfelförmigen Rhomboëdern vom spezifischen Gewicht 2,26 und besitzt einen kühlenden, salzigen Geschmack.

In Wasser löst es sich leicht<sup>1)</sup> und zwar unter starker Temperaturerniedrigung, in Alkohol ist es dagegen ziemlich schwer löslich. An der Luft zerfließt es allmählich, indem es die in letzterer enthaltenen Wasserdämpfe absorbiert, zu einem klaren Oele.

**Erkl. 326.** 100 Teile Wasser lösen bei 15° 80,6 Teile Natriumnitrat, bei 100° sogar 182 Teile desselben.

Gegen 310° schmilzt das Natriumnitrat und geht beim Glühen unter Sauerstoffentwicklung zunächst in salpetrigsaures Natrium über:



Natriumnitrat    Natriumnitrit    Sauerstoff

welches beim weiteren Erhitzen dann in Natriumoxyd, Stickstoffdioxyd und Sauerstoff zerfällt:



Natriumnitrit    Natrium-    Stickstoff-    Sauer-  
oxyd                    dioxyd            stoff

**Erkl. 327.** Das salpetersaure Natrium oder der Natronsalpeter wird auch noch: „Cubischer Salpeter“, (fälschlich) „Rhomboidalsalpeter“ und „Südseesalpeter“ genannt. In fremden Sprachen heisst das Natriumnitrat: lateinisch = *Natrum nitricum*, *Nitrum cubicum*, *Nitras natricus*, *Nitras Sodae*; englisch = *Nitrate of soda*; französisch = *Nitre du chili*, *Nitre cubique*, *Azotate de soude*.

Das salpetersaure Natrium<sup>2)</sup> besitzt daher, wie der analoge Kaliumsalpeter, die Fähigkeit, beim Erhitzen oxydierend zu wirken; wenn auch in schwächerem Masse, als letzterer, so verpufft das Natriumnitrat ebenfalls mit brennbaren Körpern und kann daher in vielen Fällen, jedoch nicht bei der Fabrikation des Schiesspulvers und anderer Feuerwerkskörper, in gleicher Weise, wie das Kaliumsalz, verwandt werden.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 326.

<sup>2)</sup> „ „ 327.

**Frage 106.** Welche Anwendung findet das salpetersaure Natrium?

**Erkl. 328.** Zur Darstellung des Schiesspulvers kann salpetersaures Natrium nicht verwandt werden, weil dieses sehr hygroskopisch und feuchtes Pulver nur schwer entzündbar ist.

**Erkl. 329.** Auch bei der Fabrikation der Glühkohlen lässt sich an Stelle des Kaliumnitrats das Natronsalz verwenden.

**Erkl. 330.** Der Natron- oder Chilesalpeter ist namentlich wegen seiner überaus günstigen Wirkung auf das Wachstum der Halmfrüchte ein geschätztes Düngemittel.

**Antwort.** Das Natriumnitrat dient hauptsächlich zur Gewinnung von salpetersaurem Kalium [sogen. „Konversionsalpeter“<sup>1)</sup>], von Salpeter-<sup>2)</sup> und Schwefelsäure, zum Konservieren („Einpökeln“) von Fleischwaren, zur Darstellung von Glühkohlen<sup>3)</sup> und findet schliesslich als Düngemittel<sup>4)</sup> eine sehr verbreitete Anwendung. Auch in der Medizin wird das salpetersaure Natrium als Arzneimittel benützt.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 65.

<sup>2)</sup> „ Antw. auf Frage 219 (Bd. I).

<sup>3)</sup> „ Erkl. 328.

<sup>4)</sup> „ „ 329.

<sup>5)</sup> „ „ 330.

**Frage 107.** Was ist in geschichtlicher Hinsicht vom Natriumnitrat erwähnenswert?

**Erkl. 331.** Das salpetersaure Natrium kristallisiert in hexagonalen Rhomboëdern, welche annähernd Würfelform besitzen und zur Bezeichnung „kubischer Salpeter“ Veranlassung gegeben haben. Der Kalisalpeter dagegen bildet meistens langgestreckte, rhombische Prismen und kann nur unter ganz bestimmten Verhältnissen ebenfalls in würfelförmlichen Rhomboëdern gewonnen werden.

**Antwort.** Das Natriumnitrat besitzt insofern geschichtliches Interesse, als es infolge seiner von der des gewöhnlichen Kalisalpers abweichenden Kristallform<sup>1)</sup> zur Unterscheidung der zwei Basen: Kali und Natron hauptsächlich mit beigetragen hat.

Von *J. Bohn*, Professor der Medizin in Leipzig, wurde es zuerst 1683 durch Destillation von Kochsalz mit Salpetersäure erhalten und als „kubischer“ Salpeter beschrieben. Vor allem war es aber *Stahl*, welcher gelegentlich seiner ausführlichen Untersuchung der Salze diesen Unterschied in der Kristallform gehörig würdigte und auf diese Weise zur Erkenntnis gelangte, dass die dem Kochsalze entsprechende Base (Natron) von dem sog. vegetabilischen Alkali (Kali) verschieden sei.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 331.

## 26). Ueber die Verbindungen des Natriums mit Kohlenstoff und Sauerstoff, über die Natriumsalze der Kohlensäure.

**Frage 108.** Welche Verbindungen des Natriums mit Kohlenstoff und Sauerstoff sind bekannt?

**Erkl. 332.** Von den Natriumverbindungen des Acetylens  $C_2HNa$  und  $C_2Na_2$  entsteht erstere,

**Antwort.** Folgende zwei Natriumsalze<sup>1)</sup> der (hypothetischen) Kohlensäure sind bekannt:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 332.

wenn Natrium in Acetylgas<sup>1)</sup> gelinde erhitzt wird, während beim Glühen von metallischem Natrium im Acetylgase das Dinatriumprodukt erhalten wird. Beide sind kohlige Massen, welche mit Wasser Acetylen regenerieren.

<sup>1)</sup> Siehe Antw. d. Frage 87 Seite 85 u. Bd. I Seite 305.

- a). neutrales oder gesättigtes kohlensaures Natrium . . =  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  
 b). saures oder halbgesättigtes kohlensaures Natrium =  $\text{NaHCO}_3$ .

**Frage 109.** Was ist über das natürliche Vorkommen des neutralen und sauren kohlensauren Natriums anzuführen?

**Erkl. 333.** In den heissen Monaten wittert aus dem Boden der grossen ungarischen Ebene das gesättigte kohlensaure Natrium als kristallinische Salzdecke hervor, welche eingesammelt und als Széksó (sprich Seekscho) in den Handel gebracht wird.

**Erkl. 334.** Die in den ägyptischen Natronseen sich abscheidende Soda, welche Tro-Na genannt wird, gelangt hauptsächlich nach Venedig, woselbst sie bei der Fabrikation der Glasperlen verwandt wird; die in der Provinz Columbia während der heissen Jahreszeit vom Grunde bestimmter Salzseen von Tauchern emporgeholte Soda ist unter dem Namen „Urao“ bekannt. (Siehe Erkl. 337 a.)

**Erkl. 335.** Ausser den im Meere wachsenden Salzpflanzen (gewissen Tangarten) rechnen wir dahin hauptsächlich Vertreter der Gattungen: *Salsola* und *Salicornia*.

**Antwort.** Das neutrale oder gesättigte kohlensaure Natrium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) wittert teils wasserfrei, teils wasserhaltig in gewissen Gegenden, besonders den Steppen Ungarns<sup>1)</sup>, aus dem Erdboden hervor. Zusammen mit dem sauren kohlensauren Natrium ( $\text{NaHCO}_3$ ) bildet es ferner den Hauptbestandteil zahlreicher, namentlich der ostindischen, Salzseen, sowie die Auswitterungen verschiedener vulkanischer Gesteine. Das saure, halbgesättigte oder zweifach kohlensaure Natrium ist ebenfalls in sehr vielen Mineralwässern, z. B. denen von Karlsbad, Ems u. s. w. enthalten und findet sich weiter in den sog. Natronseen<sup>2)</sup> gewisser heisser Gegenden, besonders Mexikos und Aegyptens.

Das kohlensaure Natrium kommt schliesslich in nicht unbeträchtlichen Mengen in den Aschen (sog. Sodaaschen) gewisser Pflanzen<sup>3)</sup> vor, die im Meere, am Meeresstrande oder in Salzsteppen wachsen.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 333.

<sup>2)</sup> „ „ 334.

<sup>3)</sup> „ „ 335.

**a). Ueber das neutrale oder gesättigte Natriumkarbonat, die sog. Soda, im allgemeinen.**

Formel =  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Molekulargewicht = 106.

**Frage 110.** Wie wird das gesättigte kohlensaure Natrium gewonnen?

**Erkl. 336** Das neutrale kohlensaure Natrium wird im Handel einfach „Soda“ genannt. Man unterscheidet aber wasserhaltige, kristallisierte, sog. Kristallsoda und durch Glühen (Calcinieren) entwässerte, sog. calcinierte Soda. — Von anderen Bezeichnungen für die Soda sind folgende zu erwähnen: „kohlensaures Natriumoxyd“, „einfach kohlensaures Natron“, „basisch kohlensaures Natron“, „mildes luftsaures Mineralalkali“, „Mononatriumkarbonat“, „sekundäres Natriumkarbonat“ etc. — In fremden Sprachen heisst

**Antwort.** Das gesättigte kohlensaure Natrium<sup>1)</sup>, die sog. Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), wird gewonnen:

- 1). aus der natürlich vorkommenden Soda („natürliche Soda“);
- 2). aus der Asche gewisser Pflanzen („Pflanzensoda“);
- 3). auf rein chemischem Wege durch

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 336.



das neutrale Natriumkarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) unter anderem: lateinisch = Natrium carbonicum, Carbonas Natricus seu Sodae, Natrium subcarbonicum, Alkali minerale aëratum; englisch = Carbonate of sodium, Carbonated natron, Soda-ash, Salt of Soda, Salt of Barilla; französisch = Carbonate neutre de Soude, Soud carbonatée, Sel de Soude, Soud effervescente; dänisch und schwedisch = Soda; italienisch = Sal di soda; indisch = Kak; russisch = Uglekisloi natri; im Sanskrit = Sarjica; im Tamil = Karum; türkisch = Natron touzou; arabisch = Jumed chenee; chinesisches = Kien.

Ueberführung bestimmter in der Natur vorkommender Natriumverbindungen in kohlen-saures Natrium (sog. „künstliche Soda“).

### 1). Ueber die sog. natürliche Soda.

**Frage 111.** Was ist über die Gewinnung der sog. natürlichen Soda anzuführen?

**Erkl. 337.** Statistischen Mittheilungen zufolge betrug im Jahre 1852 die in Ungarn eingesammelte Menge Széksó 1000 Tonnen, im Jahre 1869 jedoch nur noch deren 300. Bedeutender ist die Gewinnung der in Aegypten in der trockenen Jahreszeit aus dem Boden herauswitternden Soda, der sog. Trona, da von letzterer noch jetzt jährlich etwa 2500 Tonnen von Alexandria aus exportiert werden.

**Erkl. 337a.** Von *Dammer* wird die in Aegypten aus der Erde hervorwitternde Soda als „Trona“ und die sich in den dortigen Seen auscheidende als „Latroni“ bezeichnet.

**Antwort.** Das in festem oder gelöstem Zustande natürlich vorkommende kohlen-saure Natrium wird heute nur noch selten zur Gewinnung von Soda benutzt. Sowohl die ungarische rohe Soda<sup>1)</sup> oder Széksó (Zickerde), die in Form einer kristallinischen Salzdecke während der heissen Monate aus dem Boden der Steppe hervorwittert, welche abgekratzt und in dieser rohen Form früher in den Handel gebracht wurde, als auch der sog. Urao, welcher im amerikanischen Distrikt Columbia in heisser Jahreszeit am Boden eines bestimmten Sees auskristallisiert und von Tauchern an die Oberfläche geholt wird, haben fast gar keine Bedeutung mehr, da dieselben kaum noch exportiert, sondern meistens direkt in den Gegenden, wo sie gewonnen sind, auch verarbeitet werden. Wichtiger ist die sog. ägyptische „Latroni“<sup>2)</sup>, welche aus den dortigen Natronseen gewonnen wird und noch jetzt ein geschätztes Handelsprodukt bildet, indem sie über Alexandria nach Venedig transportiert und hier hauptsächlich zur Fabrikation von Glas-perlen benutzt wird.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 337. <sup>2)</sup> Siehe Erkl. 337a.

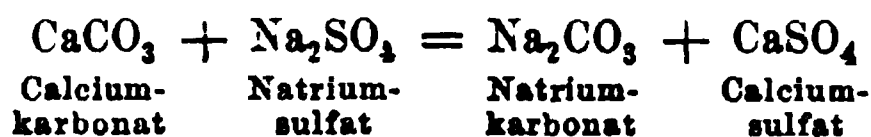
**Frage 112.** Wie wird die sogen. Pflanzensoda gewonnen?

**Erkl. 338.** Das Natriumkarbonat, der wichtige Bestandteil der Aschen gewisser Meerespflanzen, ist in diesen als solches nicht vor-

**Antwort.** Eine grosse Menge der im Meere, in der Nähe desselben oder in sog. Salzsteppen wachsenden Pflanzen<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 338.

handen, sondern bildet sich erst beim Einäschern durch die Wirkung des in denselben enthaltenen kohlensauren Kalkes auf das Natriumsulfat, entsprechend der Gleichung:



**Erkl. 339.** Die sog. Sodaasche oder Rohsoda, welche durch Einäschern bestimmter Salzpflanzen gewonnen wird, stellt eine geschmolzene, braune, schlackenartige Masse mit wechselndem Gehalt an Natriumkarbonat (3—30 %) dar. Nach den verschiedenen Gewinnungsmethoden und den verschiedenen Gegenden ihrer Herkunft unterscheidet man hauptsächlich folgende 4 Arten:

1). Barilla oder Alicantesoda, d. i. die Soda, welche aus der an Spaniens Küsten angebauten Salsola Soda gewonnen wird und wegen ihres hohen Gehalts (25—30 %) an Natriumkarbonat am geschätztesten ist.

2). Salicor oder Narbonnesoda, welche in der Umgegend von Narbonne am Mittelmeere aus Salicornia annua dargestellt wird und bis 15 % Natriumkarbonat enthält.

3). Kelp, die in Schottland und Irland aus verschiedenen Tangarten bereitete Soda, sowie die aus den gleichen Pflanzen in der Normandie gewonnene

4). Varec-Soda enthalten nur unbedeutende Mengen (höchstens bis 8 %) an kohlensaurem Natrium.

enthalten Natrium teils als Sulfat, teils in Form von Salzen verschiedener organischer Säuren. Werden diese Meeres- oder Steppenpflanzen verbrannt, so entsteht eine Asche, welche Natriumkarbonat in wechselnden Mengen (von 3—30 %) enthält. Aus dieser Sodaasche<sup>1)</sup> wird durch Auslaugen mit Wasser und Eindampfen der erhaltenen Laugen schliesslich reines Natriumkarbonat gewonnen.

Aber auch die Pflanzensoda ist für die Industrie zur Zeit ohne grosse Bedeutung, da dieselbe mit der künstlichen, d. i. auf rein chemischem Wege dargestellten Soda in keiner Hinsicht konkurrieren kann.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 339.

## 2). Ueber die auf chemischem Wege dargestellte, sog. künstliche Soda.

**Frage 113.** Welche Methoden kommen bei der Gewinnung der sog. künstlichen Soda hauptsächlich in Frage?

**Antwort.** Die sog. künstliche, d. i. auf chemischem Wege dargestellte Soda wird vorwiegend nach folgenden Methoden gewonnen:

- a). nach *Leblanc's* Verfahren,
- b). nach *Solvay's* Methode,
- c). aus Kryolith,
- d). aus Natronsalpeter.

### a). Ueber Leblancs Sodaprozess.

**Frage 114.** Worauf beruht die Gewinnung von Soda nach *Leblanc*?

**Erkl. 340.** Wegen des geringen Gehaltes der französischen Sodaaschen an kohlensaurem Natrium waren gegen Ende vorigen Jahrhunderts namentlich von französischen Chemikern zahlreiche Versuche — aber vergeblich — angestellt, aus dem Kochsalz eine Soda darzustellen, welche der aus Barilla gewonnenen an Güte gleich käme. Als schliesslich durch die Re-

**Antwort.** *Leblanc's* Verfahren<sup>1)</sup> zerfällt in folgende Teile:

- 1). Darstellung von Natriumsulfat aus Koch- oder Steinsalz,
- 2). Ueberführung des Natriumsulfats in Rohsoda,

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 340.

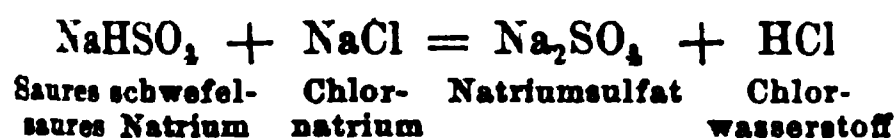
volutionskriege die Zufuhr der Pflanzensoda aus Spanien nach Frankreich erschwert war, bestimmte der Wohlfahrtsausschuss (1793), dass von den Bürgern die über Sodafabrikation gesammelten Erfahrungen im Interesse des Staates einer Kommission zur Prüfung mitgeteilt werden sollten, um auf diese Weise event. die wegen Mangels an Soda sehr geschädigten Industriezweige wieder zu heben. Von den unzähligen Vorschlägen wurde jedoch nur der des Wundarztes *Leblanc* für praktisch durchführbar erkannt, und diese Methode ist bis auf die allerneueste Zeit, bis zum Aufkommen des Ammoniakverfahrens, fast ausschliesslich angewendet worden.

**Frage 115.** Auf welche Weise wird bei dem *Leblanc*'schen Sodaprozesse aus Koch- oder Steinsalz Natriumsulfat dargestellt?

**Erkl. 341.** Da das in der Natur vorkommende, sowie das bei verschiedenen Prozessen als Nebenprodukt gewonnene Natriumsulfat (namentlich aus der nach Abscheidung des Kochsalzes aus Meerwasser restierenden Mutterlauge) für die Sodafabriken bei weitem nicht ausreicht, so wird das Salz bei der Sodafabrikation stets speziell bereitet. Die Umsetzung erfolgt in der Weise, dass sich zunächst aus 1 Molekul Kochsalz und 1 Molekul Schwefelsäure entsprechend der Gleichung:



1 Molekul saures Natriumsulfat unter Salzsäureentwicklung bildet. Die Umwandlung des letzteren in neutrales Natriumsulfat nach der Gleichung:



geht erst bei höherer Temperatur vor sich.

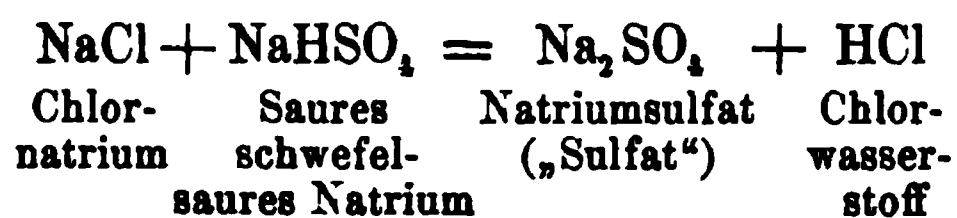
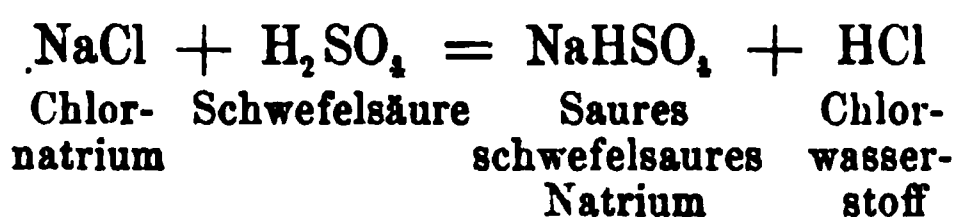
Die Kochsalzmengen, welche in diesem Zweige der Technik verarbeitet werden, sind so bedeutend, dass die als Nebenprodukt entstehende gasförmige Chlorwasserstoffsäure nach ihrer Absorption durch Wasser hinreicht, um den augenblicklichen Bedarf an Handelsware, sog. roher Salzsäure, zu decken.

**Erkl. 342.** In früheren Zeiten, wo die Salzsäure einen weniger begehrten Handelsartikel ausmachte, war das gasförmige Nebenprodukt eine grosse Last für die Sodaindustriellen. Man liess es daher anfangs ohne weiteres in die Luft entweichen und begann erst, nachdem dies von den Behörden wegen der so bedingten schädigenden Einflüsse auf die Vegetation untersagt wurde, die Salzsäuregase in rationeller Weise zu kondensieren. Jetzt bildet die Salzsäure ein äusserst

3). Reinigen der Rohsoda, d. i. Umwandlung in gereinigte Soda,

4). Aufarbeitung der Sodarückstände, besonders Zurückgewinnung des Schwefels.

**Antwort.** Das Koch- oder Steinsalz wird erstens durch Erhitzen mit Schwefelsäure, sog. Kammersäure, in Natriumsulfat<sup>1)</sup> übergeführt, entsprechend den zwei Gleichungen:



Diese Umwandlung geschieht in den sog. Sulfatöfen, welche ursprünglich sehr einfach, zur Zeit den Fortschritten der Technik entsprechend wesentlich modifiziert sind. Anfänglich benutzte man offene Flammenöfen, in welchen das bei der Reaktion sich bildende Chlorwasserstoffgas mit den Verbrennungsprodukten der zum Heizen verwandten Kohlen entwich<sup>2)</sup>. Wegen der damit verbundenen Unzuverlässigkeiten kamen bald geschlossene Flammenöfen in Gebrauch, welche mit Kondensatoren, d. i. in Reihen gestellten thönernen Woulffschen Flaschen verbunden wurden, wodurch das Ausströmen der Chlorwasserstoffdämpfe in die Luft verhindert und eine, namentlich bei der Chlorkalkgewinnung, verwendbare Salzsäure gewonnen wurde. Am vorteilhaftesten sind die Muffelöfen<sup>3)</sup>, siehe Fig. 4, bei welchen

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 341.

<sup>2)</sup> „ „ 342.

<sup>3)</sup> „ „ 343.

wichtiges Nebenprodukt, welches in zahlreichen anderen Fabrikationszweigen sehr ausgedehnte Anwendung findet.

**Erkl. 343.** Die am häufigsten benutzten Sulfatöfen, deren Konstruktion aus Fig. 4 ersichtlich ist, bestehen hauptsächlich aus zwei Teilen, der Pfanne *P* und der Muffel *M*. Letztere wird von den Flammen des auf Herd *H* befindlichen Heizmaterials umspielt, so dass die Muffel am stärksten erhitzt wird, während die Pfanne *P* einer weniger hohen Temperatur ausgesetzt ist. Das Kochsalz wird durch die Öffnung *o* und die Schwefelsäure aus dem Trichter *B* in die Pfanne *P* gebracht, in welcher dann die Bildung von saurem Sulfat vor sich geht. Nach einer bestimmten Zeit wird das Reaktionsgemisch nach Entfernung des Gangschiebers *g* in die Muffel *M*, welche auch Calciniererraum heisst, übergeführt. Infolge der hier herrschenden höheren Temperatur bildet sich nunmehr neutrales Natriumsulfat. Selbstverständlich muss während des Prozesses von aussen die Schmelze tüchtig umgerührt werden. Der Schieber *ss* ermöglicht einen Abschluss der Feuergase von der Pfanne *P* und direkte Ueberführung der ersteren durch den Fuchs *f* in den Kamin, während bei geöffnetem Schieber *ss* die Flammen den Boden der Pfanne bestreichen und alsdann durch den Fuchs *f'* in den gleichen Kamin gelangen. Die in der Pfanne *P* sich bildende Salzsäure entweicht durch den aus Thonröhren zusammengesetzten Turm *T*, die in der Muffel *M* entstandene durch den Kanal *C*, welcher ebenso wie der Turm *T* zu den Kondensationsapparaten (siehe unten) führt.

**Erkl. 344.** In neuester Zeit hat man versucht, die Handarbeit, welche für den Betrieb von Öfen wie der zuletzt erwähnte erforderlich ist, durch Einschaltung von Rührwerken, die von Maschinen getrieben werden, zu umgehen. Ein derartiger mechanischer Sulfatofen ist in Fig. 5 dargestellt. Die Flamme des auf einem kleinen Herde *f* befindlichen Heizmaterials passiert die Öffnung *o*, streicht über die flache Schale *ss* und wird durch den Kanal *o'* in den Kamin *k* geleitet, welcher zu den Kondensationsräumen führt. Auf einem in der Mitte der Schale angebrachten Zapfenlager *z* ruht eine Walze *W*, an welcher mittelst horizontaler Stangen vier sogenannte Pflüger *pp* befestigt sind. Letztere bewirken infolge ihrer Verbindung mit dem Zahnradsystem *rr*, eine sehr innige Mischung der jedesmaligen Beschickung. Bei solchen Öfen ist es nicht nötig, eine Trennung der Operationen, wie sie sonst in der Pfanne und dem Calciniererraum vorgenommen wird, eintreten zu lassen. Vielmehr werden beide Prozesse in dem gleichen Raume zu Ende geführt.

die Flamme mit der Beschickung überhaupt nicht in Berührung kommt, daher auch das entstandene Salzsäuregas mit den Verbrennungsprodukten des Heizmaterials nicht vermischt wird und leichter kondensiert werden kann.

Figur 4.

Derartige Öfen wendet man heute fast ausnahmsweise in Deutschland, Frankreich und Belgien an, während die englischen insofern komplizierter sind, als dieselben noch einen besonderen Feuerherd für die Pfanne besitzen.

In neuester Zeit sind sog. mechanische Sulfatöfen, siehe Figur 5, in Vorschlag gebracht und an verschiedenen Orten bereits in Gebrauch gekommen. Bei denselben können beide Prozesse: 1). der in der Pfanne, 2). der in dem Calcinierofen gleichzeitig ausgeführt werden<sup>1)</sup>.

Figur 5.

Die Umwandlung des Steinsalzes in Natriumsulfat kann zweitens noch in der Weise erfolgen, dass man (zweckmässig in poröse Form gebrachtes) Kochsalz in eisernen Cylindern, deren mehrere mit

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 344.


**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

**Bemerkt sei hier nur:**

- 1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.**
- 2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.**
- 3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.**
- 4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem Abonnementspreise von 25 Pfg. pro Heft**
- 5). Die Reihenfolge der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.**
- 6). Das Werk enthält Alles, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.**
- 7). Das Werk ist ein praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch für Lehrer und Examinatoren, das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch für Fachleute und Techniker jeder Art.**
- 8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.**

---

 **Das vollständige**

## **Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte**

**kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.**

---

**Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.**





764. Heft.

Preis  
des Heftes  
**85 Pf.**

**Chemie**  
und chemische Technologie.  
Forts. v. Heft 736. — Seite 113—128.  
Mit 5 Figuren.



NOV 11 1890  
**Vollständig gelöste**



# Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —  
mit  
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten  
erläutert durch  
**viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,**  
aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für  
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.  
zum einzig richtigen und erfolgreichen  
Studium, zur Forthilfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung  
der exakten Wissenschaften.

herausgegeben von  
**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse  
in Frankfurt a. M.  
unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

## Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet  
von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 736. — Seite 113—128. Mit 5 Figuren.

### Inhalt:

Ueber die chemischen Verbindungen des Natriums mit Kohlenstoff und Sauerstoff. — Ueber die Verwertung der beim Leblancschen Sodaprozesse entstehenden Nebenprodukte. — Ueber Solvays Sodaprozess, den sog. Ammoniaksodaprozess. — Ueber Darstellung von Soda aus Kryolith. — Ueber die Eigenschaften, Verwertung und die Geschichte des Natriumkarbonats, der Soda. — Ueber das saure oder halbgesättigte kohlensaure Natrium im allgemeinen.

Stuttgart 1890.

Verlag von Julius Maier.

**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

---

# PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25 S. pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglich gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teils der mathematischen Disciplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit übrig bleibt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehalten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapital lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

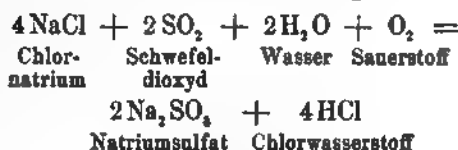
Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

**Stuttgart.**

**Die Verlagshandlung.**

**Erkl. 345.** Obwohl eine Umwandlung des Kochsalzes in Natriumsulfat mittels schwefliger Säure schon lange bekannt war, so ist es doch erst *Hargreaves* und *Robinson* gelungen, dieselbe für die Technik rentabel zu gestalten. Das in poröse Form gebrachte Kochsalz wird in gusseisernen, untereinander verbundenen Cylindern, welche auf ca. 500° erhitzt werden, überführt. In diese tritt das aus Schwefligsäuregas, Luft und Wasserdampf bestehende Gasgemisch von oben ein. Nachdem im ersten Cylinder die Reaktion beendet, wird derselbe ausgeschaltet, von neuem gefällt und nun als letzter eingeschaltet. In dieser Weise fortfahrend wechseln sämtliche Cylinder ihre Plätze. Die zu diesem kontinuierlichen Prozesse erforderliche Temperatur von 500—550° wird dadurch erzeugt, dass überhitzter Wasserdampf zugleich mit heissem Schwefligsäuregas, das direkt aus einem Pyritofen entströmt, in die Cylinder eingeleitet wird. Die aus letzteren anstretenden Gase enthalten vorwiegend Chlorwasserstoffgas, ferner Wasserdampf, Sauerstoff und sehr viel Stickstoff. Diesem Gasgemische kann indessen leicht durch Absorption das Salzsäuregas entzogen werden.

einander verbunden sind, der Einwirkung<sup>1)</sup> von Schwefeldioxyd, Luft und Wasserdampf bei höherer Temperatur ausgesetzt. Letzteres Gasgemisch, welches von oben in die Cylinder eindringt, wirkt bei der erforderlichen Temperatur (500—550°) in der Weise auf das Chlornatrium, dass dieses im Sinne der Gleichung:



unter Entwicklung von Salzsäuregas in Natriumsulfat übergeführt wird.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 345.

**Frage 116.** Auf welche Weise wird die in den Sulfatöfen entstehende gasförmige Salzsäure kondensiert?

**Erkl. 346.** Die für die Kondensation der gasförmigen Chlorwasserstoffsäure noch vielfach benutzten Bombonnes sind grosse, aus Thon angefertigte Gefässe, welche zwei weite Öffnungen und ziemlich unten am Boden eine dritte engere zum Ablassen der wässerigen Salzsäure besitzen. Mehrere derselben werden zu einem Systeme vereinigt, so dass die Gase aus dem Sulfatofen sämtliche Bombonnes passieren müssen und dadurch ziemlich das ganze Chlorwasserstoffgas auch absorbiert wird.

**Antwort.** Zur Kondensation der in den Sulfatöfen sich bildenden gasförmigen Salzsäure dienen:

- 1). sog. Bombonnes,
- 2). Säuretröge und
- 3). Kokestürme.

Während die sog. Bombonnes<sup>1)</sup>, d. s.

Figur 6.

**Erkl. 347.** In England wendet man an Stelle der ziemlich leicht zerbrechlichen Bombonnes Säuretröge an, welche aus gut geteerten Sandsteinplatten konstruiert sind und eine längere Berührung der Gase aus den Sulfatöfen mit dem Absorptionswasser ermöglichen. Indessen diese Säuretröge und obige Bombonnes genügen wohl für kleinere Fabriken, bei grösseren Betrieben erweisen sich dieselben jedoch als nicht ausreichend.

**Erkl. 348.** Um in grösseren Sodafabriken die aus den Sulfatöfen entweichende gasförmige Salzsäure möglichst vollständig zu kondensieren, wendet man sog. Kokestürme an. Ihre Benutzung empfahl zuerst im Jahre 1836 *Gossage*. Dieselben sind turmartige, viereckige Gebäude, siehe Fig. 6, welche in ihrem Innern mit Kokes oder anderem porösen Materiale gefüllt sind. Vermittelst Pumpwerke gelangt das Wasser in den oberen Raum O jener Kokestürme; aus

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 346.

diesen strömt dasselbe durch die engen Oeffnungen eines Segnerschen Wasserrades *W* und fliesst, auf diese Weise fein verteilt, über die den Turm im Innern füllende poröse Masse *M*. Aus den Gasen, welche den Sulfatöfen *S* entstammen und von unten bei *u* in jene Türme eintreten, wird durch das langsam herabsickernde Wasser ziemlich das gesamte Chlorwasserstoffgas absorbiert, so dass sich im untern ausgemauerten Raume eine mehr oder weniger konzentrierte rohe Säure ansammelt. — In der Grossindustrie sind meistens mehrere derartige Türme für ebenso viele Sulfatöfen in einem gemeinschaftlichen Baue vereinigt.

thönerne, nach Art von Woulffschen Flaschen konstruierte Gefässe, deren mehrere unter einander stets verbunden sind, und die namentlich in England gebräuchlichen Säuretröge<sup>1)</sup>, welche aus mit heissem Teer bestrichenen Sandsteinplatten zusammengefügt sind, nur für kleinere Fabriken zur völligen Kondensation des Salzsäuregases ausreichen, müssen in grösseren Sodafabriken besondere turmartige Apparate, welche mit Kokes oder anderem porösen Materiale gefüllt sind [sog. Kokestürme<sup>2)</sup>], angewandt werden, siehe Fig. 6. Das salzsäurehaltige Gas der Sulfatöfen tritt von unten in jene Türme ein und gibt sein Chlorwasserstoffgas fast vollständig an das Wasser ab, welches in Form eines feinen Regens von oben herabträufelt.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 347.

<sup>2)</sup> „ „ 348.

**Frage 117.** Wie wird die Umwandlung des in den Sulfatöfen dargestellten Natriumsulfats in Rohsoda ausgeführt?

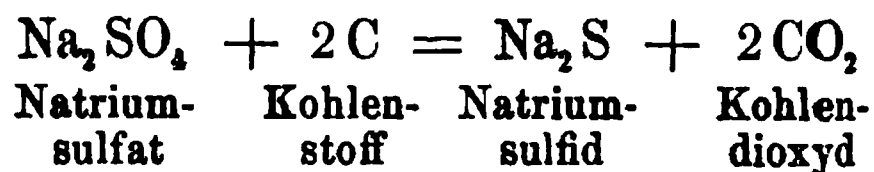
**Erkl. 349.** Für die in den Sulfatöfen benutzte Kohle ist der Stickstoffgehalt von grosser Bedeutung, weil nach der jeweiligen Menge desselben ( $\frac{1}{2}$ — $1\frac{3}{4}$  %) auch wechselnde Mengen von Ammoniak, Cyannatrium und cyansaurem Natrium gebildet werden. Von dem Eisen der Gefässe wird das Cyannatrium in Ferrocyan-natrium verwandelt [ $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ], welches beim Calcinieren der Soda in Eisenoxyd übergeht, durch das die Soda ein mehr oder weniger gelbes Aussehen erhält.

Das Natriumsulfat kann direkt benutzt werden, wie es aus dem Sulfatofen kommt; der Kalkstein, welcher möglichst rein und weich sein muss, wird in Stücke von der Grösse einer halben Haselnuss zerschlagen, und die Steinkohle, am vorteilhaftesten die anthracitartige, in Stücken von ca. Haselnussgrösse verwandt.

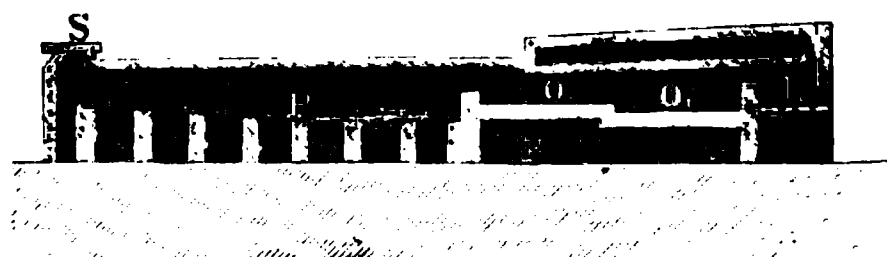
Nach verschiedenen Angaben enthält eine einzige Beschickung im Durchschnitt 150 k Natriumsulfat, 79—80 k Kohle und 158 k kohlen-sauren Kalk.

Ein solches Gemenge wird durch seitliche Thüren zunächst auf den hinteren Teil *h* des Ofens geschafft (siehe Fig. 7), dort unter öfterem Umrühren vollständig ausgetrocknet und vorgewärmt. Alsdann wird die Füllung mittels Krücken auf den vorderen Teil *o*<sub>1</sub> und *o* des Herdes überführt und hier unter sorgfältigem Umrühren der dort herrschenden hohen Temperatur (700

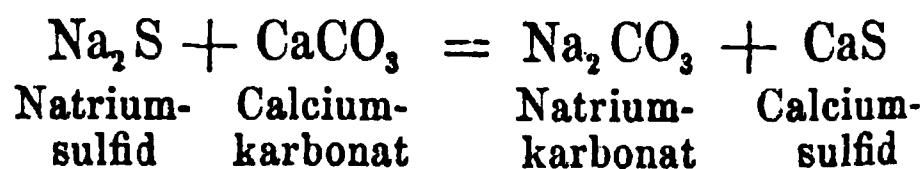
**Antwort.** Um das Sulfat in Rohsoda überzuführen, wird dasselbe mit Kalkstein und Steinkohle<sup>1)</sup> gemengt in Flammenöfen (sogen. Sodaöfen) geglüht. Hierbei wird zuerst das Sulfat von der Kohle entsprechend der Gleichung:



Figur 7.

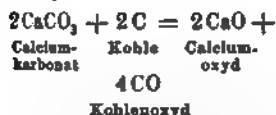


in Natriumsulfid unter Kohlendioxydentwicklung verwandelt. Ersteres setzt sich dann mit dem kohlen-sauren Calcium in folgender Weise:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 349.

bis 900° ca.) angesetzt. In dieser heissen Ofenzone entweicht aus dem anfangs breiartigen Gemenge zunächst Kohlendioxyd, während die Masse selbst allmählich dünnflüssig wird. Sobald letztere wieder zäher wird, treten Kohlenoxydblasen auf, welche sich entzünden und infolge des Natriumgehaltes der Schmelze mit intensiv gelber Flamme verbrennen. An der relativen Menge dieser Gasblasen und an der Härte der Schmelze erkennt der Arbeiter das Ende der Reaktion, d. h. den Moment, in welchem die Masse aus dem Ofen zu entfernen ist. Das gegen Ende der Reaktion auftretende Kohlenoxyd entsteht durch Einwirkung der Kohle auf das Calciumkarbonat. Bei der herrschenden hohen Temperatur setzen sich nämlich beide nach der Gleichung:



zu Calciumoxyd und Kohlenoxyd um. Die den Herd verlassenden heissen Flammengase streichen zunächst über Pfannen *P*, in denen sich Sodalauge befindet, welche auf diese Weise konzentriert wird, und treten nun erst in den Schornstein *S*.

**Erkl. 350.** Die rotierenden Oefen (s. Fig. 8), welche nur für den Betrieb im grossen mit Vorteil verwandt werden, bestehen aus dem gusseisernen, im Innern mit feuerfestem Steinmaterial ausgefütterten Cylinder *C*, welcher horizontal um seine Achse drehbar ist. Derselbe wird mittels des Ofens *O* geheizt. Die Flammen des auf dem Herde befindlichen Brennmaterials schlagen durch den Cylinder und streichen nun über die in dem Gebäude *G* aufgestellten Pfannen, um so gleichzeitig die Sodalauge, welche in letztere kontinuierlich einfliesst, zu konzentrieren.

Vermittelt solcher Oefen können auf einmal bis zu 1500 k Sulfat verarbeitet werden.

Die mit dem Cylinder verbundene Dampfmaschine *D* bezweckt die Drehung desselben, welche anfangs langsam ist, allmählich aber bis zu einer Geschwindigkeit von ca. 5 Drehungen in der Minute beschleunigt wird. Nach ungefähr zwei Stunden ist die Umsetzung beendet; die geschmolzene Masse lässt man alsdann aus den Öffnungen in die auf Schienen ruhenden eisernen Wagen fliessen. Nach dem Erkalten der Schmelze beginnt die Auslaugung derselben behufs Gewinnung von reiner Soda (siehe unten).

zu Natriumkarbonat (Soda) und Calciumsulfid = Schwefelcalcium um. Die für diesen Prozess, die sogen. Sodaschmelze, gebräuchlichen Oefen sind entsprechend der Fig. 7 eingerichtet.

Mehr und mehr sind namentlich in der letzten Zeit in englischen Fabriken

Figur 8.

rotierende Oefen <sup>1)</sup> zur Ueberführung des Natriumsulfats in Rohsoda verwandt. Die Fig. 8 erläutert einen derartigen rotierenden Ofen oder Cylinderofen.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 350.

**Frage 118.** Welche Eigenschaften und Zusammensetzung besitzt die beim *Leblanc'schen* Prozesse gewonnene Rohsoda?

**Erkl. 351.** Zu erwähnen ist, dass die Rohsoda, sobald der Prozess (Einwirkung von Kohle und Kreide auf Natriumsulfat) zu früh unterbrochen wurde, flüssig bleibt, während umgekehrt beim allzulangen Verweilen der Schmelze in den Oefen, d. i. bis zum Aufhören der Kohlenoxydentwicklung, ein Produkt erhalten wird, welches infolge der beigemengten Schwefelnatriumverbindungen (Natriummono- und disulfid) eine rote Farbe besitzt.

Bei richtig geleitetem und normal verlaufenen Prozesse muss sich die Schmelze leicht von den zum Transport verwandten Wagen ablösen lassen und eine blaugrüne, nicht schwarze, Farbe besitzen.

**Erkl. 352.** Während früher die aus den Sodaöfen gewonnene Rohsoda direkt in den Handel gebracht und hauptsächlich in der Seifensiederei verwandt wurde, wird dieselbe jetzt fast immer gleich in den Sodafabriken gereinigt.

**Antwort.** Das beim *Leblanc'schen* Sodaprozesse entstandene Produkt <sup>1)</sup>, die „Rohsoda“ <sup>2)</sup>, bildet eine blaugrüne, harte, schlackenartige, mit Kokesteilchen gemengte Masse, welche in Form von grossen Bällen, sog. Broden, aus den Oefen genommen wird. Dieselben enthalten vorwiegend Natriumkarbonat und Schwefelcalcium, ausserdem aber neben dem unveränderten Material (Kohle, Calciumkarbonat und Natriumsulfat) noch zahlreiche Salze, Sulfide, Oxyde u. s. w., die sich entweder während der Reaktion gebildet haben oder von vornherein den Ausgangsmaterialien beigemischt waren.

In der folgenden Tabelle seien der Uebersichtlichkeit wegen die auf analytischem Wege gefundenen Bestandteile von drei Rohsodaarten: I deutschen, II englischen und III französischen Ursprungs angegeben:

	I	II	III
Natriumkarbonat . .	44,41	36,88	44,79
Natriumsulfat . . .	1,54	0,39	0,92
Natriumchlorid . .	1,42	2,53	1,85
Natriumsilikat . . .	—	1,18	1,52
Natriumaluminat . .	—	0,69	1,44
Calciumsulfid . . .	28,87	28,68	29,96
Kalk [Aetzkalk, aus Calciumkarbonat entstanden <sup>3)</sup> ] . .	10,44	9,27	9,68
Calciumkarbonat . .	3,20	3,31	5,92
Eisenoxyd . . . .	1,75	2,66	1,21
Kohle . . . . .	5,32	7,00	1,20
Calciumsulfid . . .	—	3,78	1,51
Magnesia . . . . .	0,10	0,25	
Magnesiasilikat . .	—	—	
Alaunerde . . . .	0,79	1,13	
Eisensulfid . . . .	—	0,37	
Kieselerde . . . .	0,89	—	
Sand . . . . .	2,20	0,90	
Ultramarin . . . .	—	0,96	1,51
Wasser . . . . .	—	0,22	

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 351.

<sup>2)</sup> „ „ 352.

<sup>3)</sup> „ „ 349.

**Frage 119.** Wie geschieht die Umwandlung der Rohsoda in die sog. gereinigte Soda?

**Erkl. 353.** Zum Auslaugen der Rohsoda diente bis vor wenigen Jahren der von *Clement* und *Desormes* konstruierte Apparat, welcher aus einer grösseren Zahl eiserner, vierseitiger, siebartig durchlöcherter Kästen besteht, die mit der zerkleinerten Rohsoda gefüllt und in

**Antwort.** Behufs Reinigung wird die Rohsoda zerkleinert und darauf in besonders konstruierten Apparaten mit Wasser ausgelaugt <sup>1)</sup>. Letztere bestehen aus einem Systeme von Kästen aus Eisenblech mit falschen Böden, sog. Siebböden,

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 353.



treppenförmig angeordnete, mit Wasser gefüllte eiserne Behälter eingehängt werden. Bei einem derartigen Systeme kann leicht das Wasser aus dem einen Behälter mittels eines gebogenen Rohrs in den nächst tieferen abgelassen werden, so dass zuletzt eine sehr konzentrierte Lauge erhalten wird.

**Erkl. 354.** Meistens wendet man jetzt aus Eisenblech gearbeitete vierseitige Kästen an, siehe Figur 9, welche einen siebartigen, auf T-Eisen ruhenden zweiten Boden besitzen. Gewöhnlich befinden sich mehrere solcher Auslagekästen in einer Reihe aufgestellt. Vermittelt Uebersteigröhren *u*, welche durch Ventile verschliessbar sind, lässt sich der Inhalt des einen in den benachbarten Kasten überführen. Nachdem die Lauge eine bestimmte Konzentration erreicht hat, wird sie durch die beweglichen Röhren *r* oder durch die Hähne *h* in die Rinnen *s* fliessen gelassen, welche zu den Sammelgefässen *G* führen, aus denen die Lauge nach dem Absetzen mittels der Pumpwerke *P* sofort in die Verdampfungspfannen überführt wird.

und haben die in nachstehender Fig. 9 angedeutete Anordnung<sup>1)</sup>.

Weil die auf obige Weise gewonnene Rohlauge stets durch mitgerissene Sodatheilchen getrübt ist, wird dieselbe zunächst in Klärkästen geschöpft und aus diesen, nach erfolgter Klärung, gleich in die Verdampfungspfannen abgelassen<sup>2)</sup>. Erwähnt sei die Zusammensetzung einer solchen Rohlauge aus der Fabrik Rhenania bei Aachen, welche nach *Mohr's* Untersuchungen bei einem spezifischen Gewichte von 1,252 in 100 Theilen:

23,6	Natriumkarbonat
0,5	Kochsalz
0,23	Natriumsulfat
0,3	Natriumthiosulfat
0,13	Natriumsulfid

enthält.

Figur 9.

**Erkl. 355.** Zum Verdampfen der Rohlauge werden stets die Feuerungsgase benutzt; aus diesem Grunde sind die Verdampfungspfannen in sämtlichen Fabriken so aufgestellt, dass sie von den Flammen, resp. heissen Feuergasen, berührt werden, wodurch eine, wenn auch langsame, Konzentration ermöglicht wird.

**Erkl. 356.** Von den in der Rohlauge enthaltenen Eisenverbindungen kommt hauptsächlich das Schwefeleisennatrium in Frage. Um dasselbe zu entfernen, setzt man zu der Lauge geringe Mengen eines Mangansalzes (Manganchlorür =  $MnCl_2$ ) hinzu und bläst bei einer Temperatur von ca. 50° Luft und Wasserdampf ein. Dadurch wird das Manganoxydsulfat zu Mangansuperoxyd oxydiert, welches seinerseits das Natriumsulfid in -sulfat überführt, in welchem das Ferrosulfid nicht löslich ist, so dass dieses nunmehr ausfällt. Durch den Sauerstoff der eingeblasenen Luft wird das Mangansuperoxyd fortwährend regeneriert, infolgedessen eine kleine Menge Mangansalz genügt, um aus

Ferner enthalten die meisten Rohlaugen bestimmte Eisenverbindungen<sup>3)</sup>, welche ersteren eine gelbe bis rote Färbung erteilen und behufs Gewinnung einer absolut farblosen, kristallisierten Soda entfernt werden müssen. Nachdem dies geschehen und die Rohlauge durch längeres Stehenlassen geklärt ist, wird dieselbe in grossen, flachen, eisernen Pfannen, welche auf den Sodaöfen stehen und durch die Abzugsgase erhitzt werden, verdampft. Die in Form eines kristallinischen Pulvers sich ausscheidende Soda ( $Na_2CO_3 + 2H_2O$ ) wird abgeschöpft („gesoggt“), auf mit Blei überzogene schräge Platten gebracht, von denen die abtropfende Lauge in die

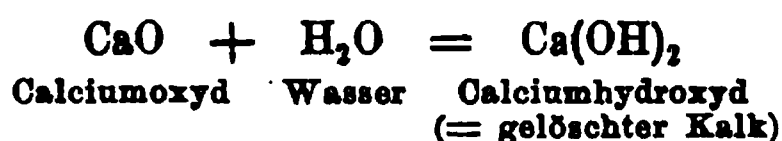
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 354.

<sup>2)</sup> „ „ 355.

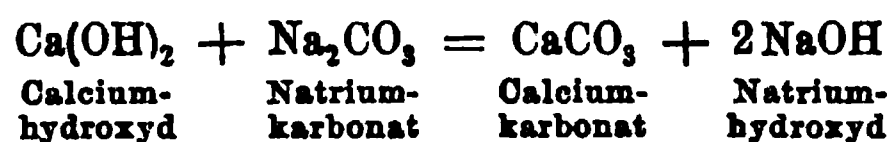
<sup>3)</sup> „ „ 356.

grossen Quantitäten Rohlauge das gelöste Eisensulfid zu entfernen.

**Erkl. 357.** Die nach dem Herausschöpfen der Soda hinterbleibende Mutterlauge enthält viel Aetznatron, welches zum Teil in folgender Weise entstanden ist. Durch Einwirkung der Kohle auf Calciumkarbonat bildet sich stets etwas Calciumoxyd<sup>1)</sup>, wie bereits erwähnt. Beim Auslaugen der Soda mit Wasser geht dieses natürlich nach der Gleichung:



in Calciumhydroxyd = gelöschten Kalk über, durch welchen das Natriumkarbonat entsprechend der Gleichung:



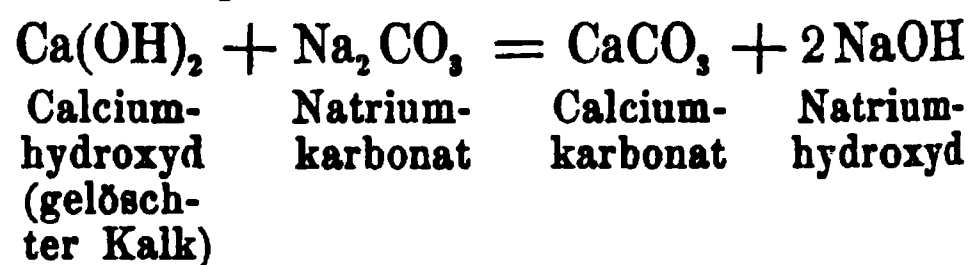
in Natriumhydroxyd übergeführt wird.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 349.

**Erkl. 358.** Die grösste Menge Soda kommt als calcinierte oder gebrannte Soda in den Handel; nur ein kleiner Teil wird auf reine „kristallisierte Soda“ verarbeitet.

**Erkl. 359.** Die grösste Menge Soda wird in England produziert; statistischen Mitteilungen zufolge sind in diesem Lande während des Jahres 1876 nicht weniger als 430800 Tonnen Soda dargestellt, von denen über die Hälfte exportiert wurde. Obgleich in Deutschland die Sodaindustrie zu hoher Blüte gelangt ist, so wird hier doch bei weitem noch nicht so viel produziert, als für die Deckung des ganzen Bedarfs erforderlich ist. Nach *Hasenclever* beträgt die Gesamtproduktion Deutschlands (auf 90prozentige Soda berechnet) durchschnittlich im Jahre 58000 Tonnen und der Import ca. 15000 Tonnen, also ca. 25 % der inländischen Fabrikation.

Pfannen zurückfliessen kann, und zuletzt auf dem Herde eines mit Kokes geheizten Flammenofens unter Umrühren getrocknet und calciniert. Das hierbei gewonnene Produkt<sup>1)</sup> kommt unter dem Namen „calcinierte gereinigte Soda oder trockenes Sodasalz“<sup>2)</sup> in den Handel. Selbstverständlich ist der Gehalt dieses Salzes an kohlensaurem Natrium ein wechselnder, da es jedem einzelnen Fabrikanten überlassen bleibt, mit dem Eindampfen früher oder später aufzuhören, so dass sich ausser dem Natriumkarbonat auch andere Salze, namentlich Natriumsulfat und Chlornatrium ausscheiden, wodurch die Reinheit des obigen Sodasalzes natürlich verringert wird. Will man absolut reines Natriumkarbonat darstellen, so muss die calcinierte (ausgesoggte) Soda („calcinierte gereinigte Soda oder trockenes Sodasalz“) in kristallisierte Soda („kristallisiertes Sodasalz“) übergeführt werden. Dies geschieht auf folgende Weise: Man löst die ausgesoggte Soda in heissem Wasser zu einer Lösung von 25° B. und fügt zu derselben (auf 1000 Teile 1 Teil) Kalk. Dieser verwandelt sich nach der Gleichung:



in kohlensaures Calcium, welches beim Ausfallen die in der Flüssigkeit suspendierten Verunreinigungen vollkommen mitreisst. Die heisse, nunmehr klare Lösung wird in eisernen Kristallisiergefässen erkalten gelassen. Nach ca. 24 Stunden sind die Gefässwände mit grossen Kristallen von kristallisierter Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ ) bedeckt; letztere werden losgelöst, abgespült und nach dem Abtropfen sofort verpackt, weil sie an der Luft infolge von Wasserverlust sich verändern („verwittern“). Die so gewonnene Soda bildet unter dem Namen „kristallisierte Soda oder kristallisiertes Sodasalz“ ein wichtiges Handelsprodukt.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 357.

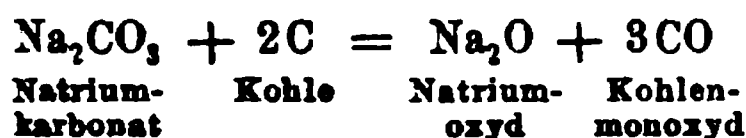
<sup>2)</sup> „ „ 358.

<sup>3)</sup> „ „ 359.

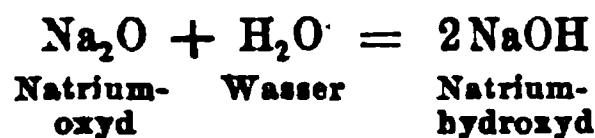
## Ueber die Verwertung der beim Leblancschen Sodaprozesse entstehenden Nebenprodukte.

**Frage 120.** Was ist über die Verwertung der beim *Leblancschen* Sodaprozesse gewonnenen Nebenprodukte anzuführen?

**Erkl. 360.** Die Mutterlaugen enthalten ausser Natriumkarbonat vorwiegend Aetznatron, dessen Bildung ausser nach der in Erkl. 357 angegebenen Weise noch folgendermassen zu deuten ist. Ist in den Flammenöfen überschüssige Kohle vorhanden, so wirkt diese leicht auf das zunächst entstandene Natriumkarbonat weiter ein, welches nach der Gleichung:



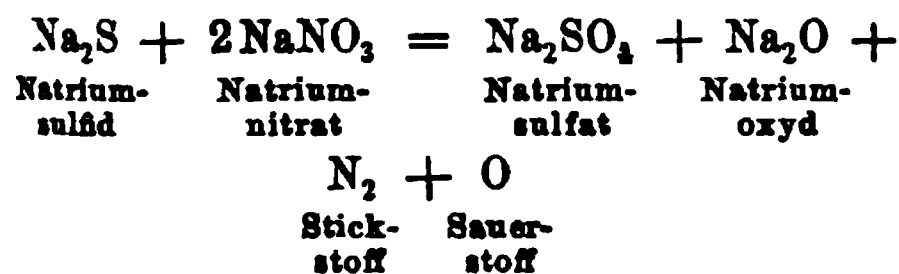
unter Kohlenoxydentwicklung in Natriumoxyd verwandelt wird. Letzteres setzt sich alsdann später in den Auslaugekästen mit dem Wasser nach der Gleichung:



zu Aetznatron um.

Ausser dem kohlen-sauren Natrium und Aetznatron kommen in den Mutterlaugen in untergeordnetem Masse noch Natriummonosulfid, Natriumpolysulfide, thioschwefelsaures Natrium, gewisse Cyanverbindungen und Eisensulfid, letzteres meist in Verbindung mit Schwefeleisen als Schwefeleisennatrium, vor. Diese Doppelverbindung bedingt die gelbrote Farbe der aus solchen Laugen (Rotlaugen) abgeschiedenen Soda.

**Erkl. 361.** Der Zusatz von Natriumnitrat bezweckt die Oxydation der Sulfide und Cyanverbindungen, welche in den Laugen enthalten sind. Natriumsulfid z. B. wird von dem Salpeter nach der Gleichung:



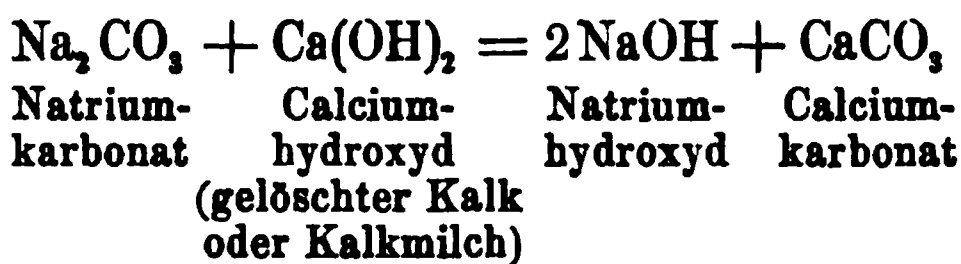
in das schwerer lösliche und dabei auskristallisierende Natriumsulfat verwandelt. Von dem Salpeter werden die Cyanverbindungen unter Stickstoff- und Ammoniakentwicklung sowie Abscheidung von Kohle vollständig zersetzt.

**Erkl. 362.** Von grossem Interesse sind die Sodarückstände. In den ersten Jahren nach der Einführung des *Leblancschen* Sodaprozesses waren dieselben ein grosser Uebelstand für derartige Fabriken, da sie sich in grossen Massen ansammelten, also viel Platz auf dem Fabrikterrain einnahmen und beim Liegen an der Luft

**Antwort.** Beim *Leblancschen* Sodaprozesse ist die Verwertung d. h. Nutzbarmachung der Nebenprodukte<sup>1)</sup>:

- 1). der Mutterlauge und
  - 2). des sog. Sodarückstandes
- von hoher Bedeutung.

1). Die Mutterlauge, welche einerseits nach dem Aussoggen der calcinierten gereinigten Soda, andererseits nach dem Auskristallisieren der reinen kristallisierten Soda hinterbleibt, wird entweder auf Aetznatron<sup>2)</sup> oder ebenfalls auf Natriumkarbonat verarbeitet. Im ersteren Falle wird die Lauge bis zum spezifischen Gewicht 1,08 eingedampft und darauf mit Kalkmilch gelöscht. Hierbei entsteht aus dem in der Lauge enthaltenen Natriumkarbonat entsprechend der Gleichung:



neben unlöslichem Calciumkarbonat Aetznatron, welches in Lösung bleibt. Durch Stehenlassen wird das Gemisch geklärt, die klare Lösung alsdann abgezogen und in flachen, eisernen Pfannen unter Zusatz von etwas Natriumnitrat<sup>3)</sup> bis zum spezifischen Gewichte 1,35 eingedampft. Von den bei dieser Konzentration ausgeschiedenen Salzen wird die überstehende ätznatronhaltige Flüssigkeit abgegossen und in eisernen Pfannen zur Trockne, darauf zum Schmelzen erhitzt, wobei ziemlich reines Aetznatron zurückbleibt.

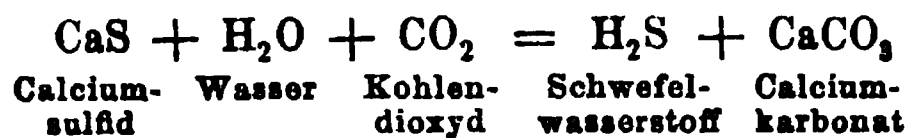
Ausserdem wird — wenn auch seltener — aus der Mutterlauge wiederum Natriumkarbonat gewonnen. Dies geschieht auf folgende Weise: Die Lauge wird eingedampft, mit Sägespänen oder Kohlenstaub gemischt und zuletzt in

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 360.

<sup>2)</sup> „ „ 303.

<sup>3)</sup> „ „ 361.

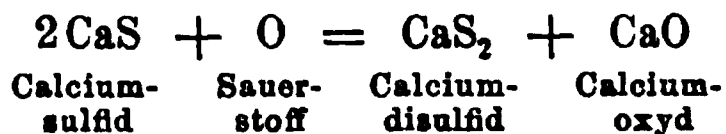
eine so energische Oxydation erfuhren, dass der gleichfalls abgeschiedene Schwefel zur Entzündung gelangte, das so entstandene Schwefeldioxyd seinerseits die benachbarte Vegetation in hohem Masse schädigte. Ferner bildete sich in jenen Haufen, welche vorwiegend Calciumsulfid enthielten, unter dem Einflusse des in der Atmosphäre enthaltenen Kohlendioxyds entsprechend der Gleichung:



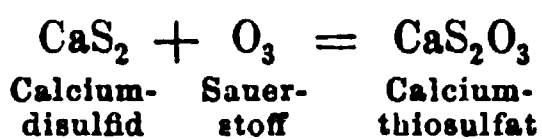
Schwefelwasserstoff, welcher seinerseits ebenfalls die umliegenden Gegenden aufs äusserste verpestete. Wo es daher möglich war, wie in Fabriken in der Nähe des Meeres, mussten auf gesundheitspolizeiliche Anordnung die Rückstände in besonderen Schiffen weit hinaus ins Meer geschafft und dort versenkt werden. In anderen Gegenden blieben dieselben indessen eine lästige Zugabe, welche trotz unzähliger Versuche lange Zeit hindurch nicht zu beseitigen war.

Mit dem Jahre 1863 erst begann die rationelle Aufarbeitung dieser Rückstände, d. h. die Zurückgewinnung des Schwefels, indem die Bemühungen *Guckelbergers* und *Monds* zu einem Verfahren führten, welches die Beseitigung aller jener mit den Sodarückständen verbundenen Unzuträglichkeiten ermöglichte.

**Erkl. 363.** Die nach dem *Mondschen* Verfahren in den Auslaugekästen bewirkte Oxydation verläuft in der Weise, dass das Calciumsulfid nach der Gleichung:

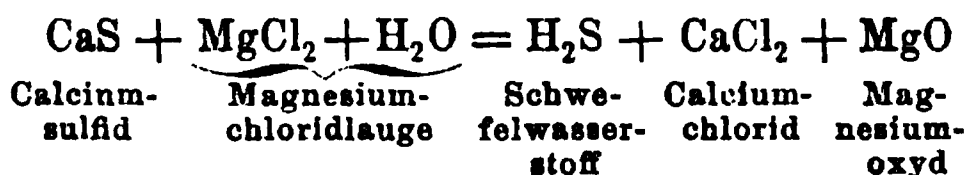


zum Teil in Calciumdisulfid verwandelt wird, welches alsdann partiell weiter entsprechend der Gleichung:



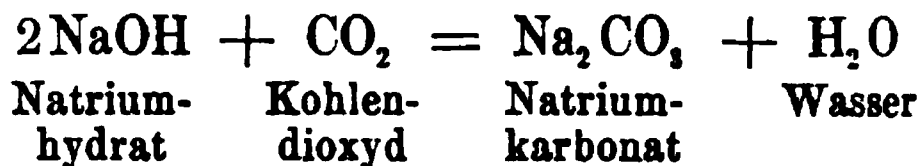
in Calciumthiosulfat übergeführt wird.

**Erkl. 364.** Nach dem verbesserten *Mondschen* Verfahren werden aus den Rückständen immerhin 50—60% des darin enthaltenen Schwefels gewonnen. In neuester Zeit hat nun *Schaffner* eine Methode angegeben, nach welcher fast der Gesamtschwefel (bis 90%) zurückgewonnen werden kann. Dies ist möglich, wenn die Sodarückstände mit heisser Chlormagnesiumlauge behandelt werden, wodurch sich der gesamte Schwefel des Calciumsulfids nach der Gleichung:



in Schwefelwasserstoff verwandelt, von welchem weiter ein Teil zu Schwefeldioxyd oxydiert wird:

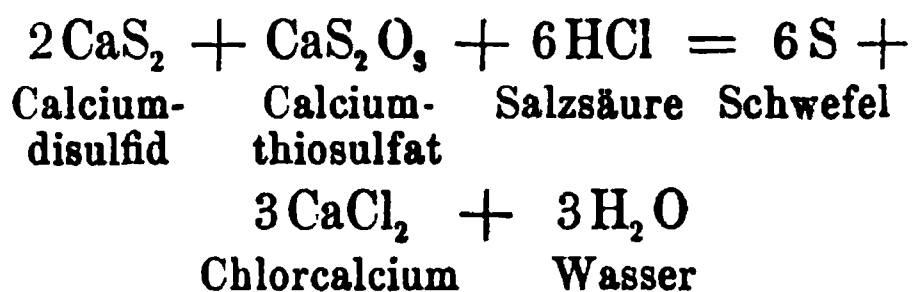
Flammenöfen calciniert, wobei der hauptsächlichste Bestandteil, das Aetznatron, in Natriumkarbonat übergeführt wird, indem das beim Verbrennen der Sägespäne bzw. der Kohlen sich bildende Kohlendioxyd folgende Umsetzung:



hervorruft.

Wichtiger ist indessen die Verarbeitung

2). der sog. Sodarückstände<sup>1)</sup>, bei welcher es hauptsächlich auf Zurückgewinnung des Schwefels ankommt, der in Form von Schwefelsäure (Kammersäure) bei *Leblancs* Prozesse behufs Ueberführung des Kochsalzes in Natriumsulfat verwandt wird. Von den zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Methoden ist die von *L. Mond*<sup>2)</sup> angegebene augenblicklich am meisten im Gebrauche. Hiernach werden die Sodarückstände in den Auslaugekästen durch Einblasen von Luft oxydiert<sup>3)</sup>, dann ausgelaugt und nach dem Abziehen der Lauge von neuem oxydiert. Nachdem dies mehrmals wiederholt ist, werden die vereinigten Laugen in den Schwefelfällapparat, d. i. einen mittels Deckel verschliessbaren, mit Rührwerk versehenen, auf ca. 60° erhitzten hölzernen Behälter überführt und durch Salzsäure von bestimmter Konzentration zersetzt. Da unter Innehaltung bestimmter Vorschriften auf zwei Moleküle Calciumsulfid ein Molekül Calciumthiosulfat gebildet wird, so findet beim langsamen Zufließenlassen der Salzsäure folgende Umsetzung statt:

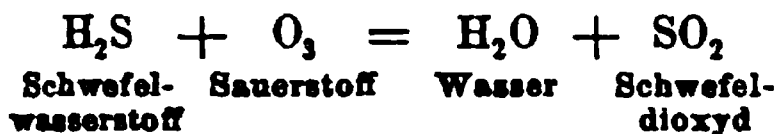


Der hierbei entstehende Schwefel sinkt zu Boden, wird nach dem Ablassen der überstehenden Lauge mit Wasser mehrmals gewaschen, getrocknet und darauf

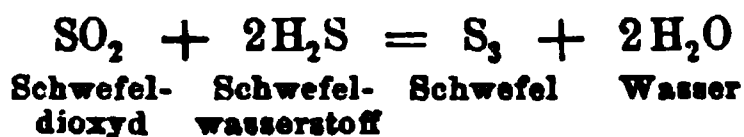
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 362.

<sup>2)</sup> „ „ 364.

<sup>3)</sup> „ „ 363.

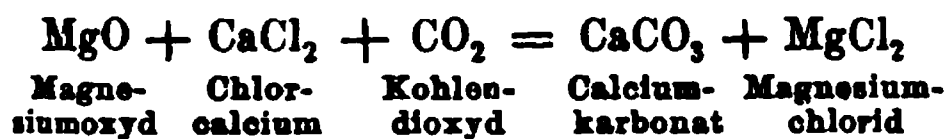


In besonderen Apparaten wird nun das so erhaltene Schwefeldioxyd mit dem Schwefelwasserstoff zur Umsetzung gebracht, so dass der gesamte Schwefel in Freiheit gesetzt wird, wie es der Gleichung:



entspricht.

Interessant ist das *Schaffnersche* Verfahren auch insofern, als es einen kontinuierlichen Prozess — wenigstens nahezu — ermöglicht. Das nach obiger Gleichung entstandene Magnesiumoxyd wird nämlich durch die ebenfalls als Nebenprodukt gebildete Chlorcalciumlauge und durch Kohlendioxyd nach der Gleichung:



in Magnesiumchlorid verwandelt, welches von neuem zur Ueberführung des Calciumsulfids in Schwefelwasserstoff u. s. w. benutzt werden kann, während das gleichzeitig entstandene Calciumkarbonat in den Calcinieröfen als Ersatz für kohlensauen Kalk dient.

geschmolzen. Der so gewonnene Schwefel ist absolut rein und bildet ein wichtiges Nebenprodukt<sup>1)</sup> in dem Sodaprozesse nach *Leblanc*.

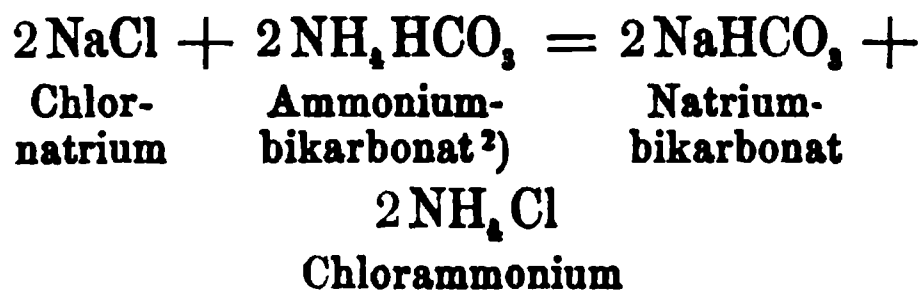
<sup>1)</sup> Siehe Bd. I Erkl. 1336.

## b). Ueber Solvays Sodaprozess, den sog. Ammonlaksodaprozess.

**Frage 121.** Auf welchem Prinzip beruht die Gewinnung von Soda nach dem *Solvayschen* Verfahren?

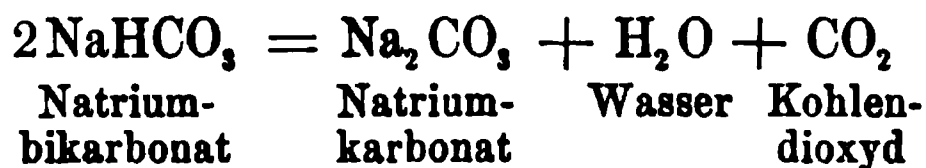
**Antwort.** Die bei *Solvays* Sodaprozesse<sup>1)</sup> in Frage kommende chemische Umsetzung entspricht der Gleichung:

**Erkl. 365.** Die Darstellung von Soda aus Kochsalz und Ammoniumbikarbonat wurde zuerst 1838 in England von *Dyar* und *Hemming* fabrikmässig ausgeführt. *Schloesing* und *Rolland* verbesserten 1855 dieses Verfahren, indem sie eine konzentrierte Kochsalzlösung anwandten. Dieselbe wurde zunächst mit Ammoniak gesättigt und hierauf mit Kohlendioxyd behandelt. Indessen erst *Solvay* hat diese Methode so weit vervollkommen, dass sie erfolgreich mit dem älteren *Leblancschen* Verfahren konkurrieren konnte.

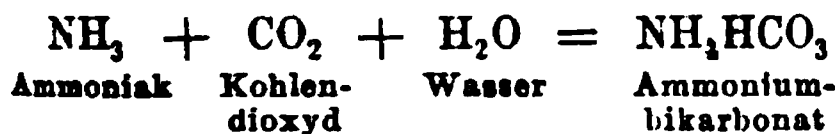


Aus Koch- oder Steinsalz wird zunächst Natriumbikarbonat gebildet, welches dann durch Erhitzen bis zur schwachen Rotglut in Natriumkarbonat nach der Gleichung:

**Erkl. 366.** Das Ammoniumbikarbonat, durch welches das Kochsalz in Soda übergeführt wird, bildet sich aus Ammoniak, Kohlendioxyd und dem Wasser der Kochsalzlösung nach folgender Gleichung:



verwandelt wird.



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 365.

<sup>2)</sup> „ „ 366.

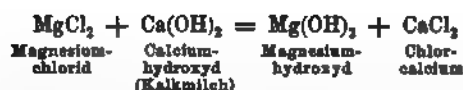
**Frage 122.** Was ist über die technische Ausführung dieses Prozesses anzuführen?

**Erkl. 367.** Vorteilhaft lassen sich auch natürlich vorkommende Salzsoolen verwerten, in denen eventuell noch soviel Kochsalz gelöst wird, bis das spezifische Gewicht 1,18 erreicht ist. Die in den natürlichen Soolen meist enthaltenen Calcium- und Magnesiumsalze müssen vorher entfernt werden, was sich in folgender Weise bewirken lässt: Die Magnesiumsalze, z. B. Magnesiumchlorid, werden zunächst durch Kalkmilch zersetzt, wodurch sie entsprechend der Gleichung:

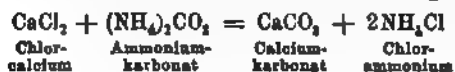
**Antwort.** Die Ueberführung des Koch- oder Steinsalzes<sup>1)</sup> in Natriumkarbonat zerfällt in vier Operationen:

- 1). Darstellung einer Kochsalzlösung von bestimmter Konzentration,
- 2). Sättigen dieser Kochsalzlösung mit Ammoniakgas,
- 3). Zersetzung der ammoniakalischen Flüssigkeit durch Kohlendioxyd,
- 4). Ueberführung des Natriumbikarbonats in Natriumkarbonat.

Figur 10.



in unlösliches Magnesiumhydroxyd übergeführt werden. Nachdem dieses durch Filtration entfernt worden ist, werden die etwa gelösten Kalksalze mittelst kohlensauren Ammons in unlösliches Calciumkarbonat nach der Gleichung:



übergeführt und durch Filtration oder Absetzen lassen entfernt.

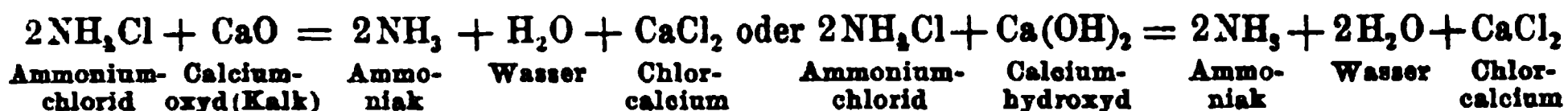
Die Darstellung der Kochsalzlösung von der bestimmten Konzentration, die Sättigung derselben mit Ammoniakgas und Kohlendioxyd geschieht in einer zusammenhängenden Reihe von Apparaten, zu deren Erklärung die obenstehende Skizze (Figur 10) dienen mag, welche indessen nicht den ziemlich komplizierten Betrieb wiederzugeben vermag, wohl aber das Prinzip erläutern kann<sup>2)</sup>:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 367.

<sup>2)</sup> " " 368.

**Erkl. 368.** In der Destillationsblase D wird Ammoniak aus Kalk und Salmiak entsprechend der Gleichung:





entwickelt. Dasselbe tritt durch das Rohr *d* in das Kondensationsgefäß *K* ein, in dem sich ein Schlangenrohr *s* befindet, durch welches während der Betriebsdauer ununterbrochen kaltes Wasser fließt, so dass einerseits die aus dem Destilliergefäße *D* mitgerissenen Wasserdämpfe verdichtet werden und durch *e* nach *D* zurückfließen können, andererseits das Ammoniakgas möglichst abgekühlt wird. Von *K* gelangt das Ammoniak durch *f* in das Absorptionsgefäß *A*. Aus dem mit Rührwerk *R* versehenen Behälter, welcher mit *A* durch die Verbindungsröhren *v* und *v*<sup>1</sup> kommuniziert und in dem die Kochsalzlösung bzw. Lauge gleichzeitig von den beigemischten Magnesium- und Kalkverbindungen befreit wird, fließt die Chlornatriumlösung, nachdem sie die geeignete Konzentration erreicht hat, nach *A*, wo sie mit dem in *D* entwickelten Ammoniakgas gesättigt wird, und von da wieder zurück nach *R*. Das Ammoniak wird durch das Rohr *f* bis auf den Boden von *A* geleitet und dringt durch den Siebboden *JJ* in feinsten Verteilung in die Salzlösung ein. Da die Ammoniakabsorption unter Temperaturerhöhung stattfindet, so wird in *A* durch das von kaltem Wasser durchflossene Schlangenrohr *s* für möglichste Kühlung Sorge getragen. Das Gefäß *G* dient zum Eintragen der Soole bzw. des gemahlten Steinsalzes. Die Luft entweicht aus dem Rohre *E* und wird, da sie mit dem nicht absorbierten Ammoniak beladen ist, in mit Salzsäure beschickte Kondensatoren überführt, in welchen das Ammoniak in Salmiak übergeführt wird, welcher seinerseits wieder zur Darstellung des Ammoniaks in der Destillierblase *D* dient. Am Boden von *B* befindet sich eine Oeffnung zum Ablassen des Schlammes, welcher aus Magnesiumhydrat und Calciumkarbonat besteht. Soll der Behälter *R* entleert werden, so werden die Hähne *H* und *v*<sub>1</sub> geschlossen; durch gespannte Luft wird alsdann der Inhalt von *R* durch das Rohr *g* in das cylinderförmige Gefäß *C* übergeführt, in welchem die aus *R* herrührenden, hier noch nicht beseitigten Schlamm Massen durch Absetzenlassen niedergeschlagen werden. Letztere werden durch Oeffnen des Hahnes *N* von Zeit zu Zeit entfernt. Hierauf wird die ammoniakalische Lauge in den Trog *K* gehoben, aus welchem dieselbe schliesslich in den 10 bis 15 Meter hohen Turm *T* abfließt. In letzterem befinden sich nach oben convexe, vielfach durchlöchernte Metallplatten und unter jeder eine ebene, nur mit einer Oeffnung versehene Platte. Durch das Rohr *P* wird von unten Kohlendioxyd unter einem Drucke von zwei Atmosphären in *T* eingepumpt. Letzteres setzt sich mit der gesättigten ammoniakalischen Kochsalzlauge nach der Gleichung:



zu Natriumbikarbonat um, welches sich in Form eines Kristallbreies aus der Lösung des Salmiaks und des überschüssigen Kochsalzes unten in *T* ausscheidet. Nach bestimmten Zwischenräumen wird der Brei durch die Oeffnung *o* am unteren Ende des Turmes abgelassen und vermittelt Vakuumpfilter oder Centrifugen daraus das Natriumbikarbonat isoliert, welches mit wenig Wasser gewaschen, dann getrocknet und so in völlig reiner Form gewonnen wird.

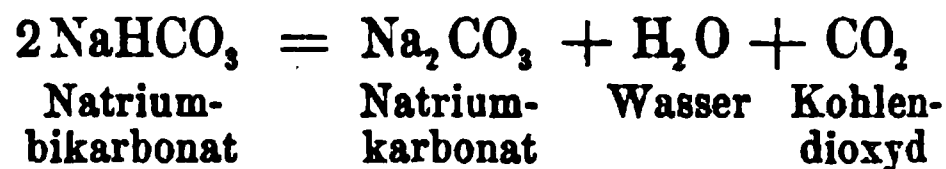
**Frage 123.** Auf welche Weise wird das bei dem Ammoniaksodaprozesse zunächst entstandene Natriumbikarbonat in Natriumkarbonat übergeführt?

**Erkl. 369.** Das bei der Ueberführung des Bikarbonats in Soda entwickelte Kohlendioxyd wird in Absorptionsgefässen gesammelt und behufs Umwandlung des Kochsalzes in Bikarbonat von neuem verwandt. Indessen der grösste Teil des Kohlendioxyds wird beim Solvayprozesse durch Brennen von Kalk in sog. Schachtöfen entsprechend der Gleichung:



gewonnen, indem das gleichzeitig entstehende Calciumoxyd, der gebrannte Kalk, weiter zur Zersetzung des Salmiaks benutzt wird.

**Antwort.** Von dem Natriumbikarbonat wird nur ein kleiner Teil als solcher in den Handel gebracht. Die bei weitem grösste Menge wird direkt auf Natriumkarbonat<sup>1)</sup> weiter verarbeitet. Dies geschieht in grossen, eisernen, cylindrischen, schräg gestellten Öfen, welche einen ununterbrochenen Betrieb insofern ermöglichen, als ohne Unterbrechung einerseits Bikarbonat eingeführt, das nach der Gleichung:



gebildete Natriumkarbonat andererseits entfernt werden kann.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 369.

**Frage 124.** Welche Vorzüge bzw. Nachteile besitzt die *Solvaysche* Soda gegenüber der nach *Leblancs* Verfahren gewonnenen?

**Erkl. 370.** Nach den Handelskammerberichten über die Lage der deutschen Sodaindustrie wurden schon im Jahre 1885 bereits  $\frac{3}{4}$  aller Soda in Deutschland nach *Solvays* Verfahren dargestellt. Aber nicht allein in Deutschland hat sich letzteres immer mehr eingebürgert, sondern auch in England, Frankreich, Russland, Oesterreich und Amerika.

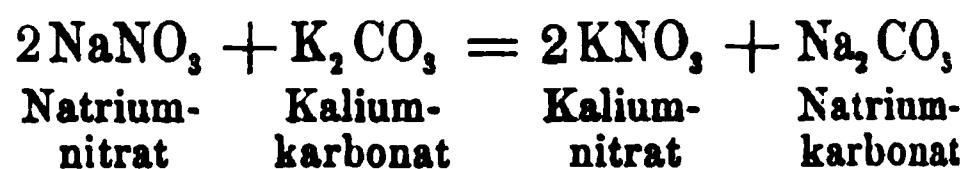
**Antwort.** Die Ammoniaksoda ist, wie sie gewonnen wird, rein, d. h. frei von allen jenen Beimengungen, welche der *Leblancs* Soda anhaften. Obgleich dieselbe als 99 prozentige direkt erhalten wird, eine Reinigung also nicht nötig ist, so findet sie bislang doch keine ausschliessliche Anwendung, was hauptsächlich darin seinen Grund hat, dass sie in zu voluminöser Form gewonnen wird und daher bei vielen Prozessen gar nicht verwandt werden kann.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 370.



**Erkl. 374.** *Wöllner* in Köln hat zuerst Konversionssalpeter mittelst Pottasche technisch dargestellt. Später, namentlich infolge der Preissteigerung des letzteren Produktes, wurde die aus der Rübenmelasse gewonnene Schlempekohle, welche reich an kohlensaurem Kalium ist, verwandt.

des Chlorkaliums Kaliumkarbonat benutzt wird, ersterer also entsprechend der Gleichung:



gewonnen wird, so entsteht als Nebenprodukt Natriumkarbonat, dessen Trennung vom Kaliumnitrat infolge der verschiedenen Löslichkeit beider Salze leicht möglich ist.

Die auf diesem Wege, obwohl nur ganz vereinzelt, dargestellte Soda steht an Reinheit hinter der *Leblancs*chen und *Solvays*chen Soda keineswegs zurück.

### 3). Ueber die Eigenschaften, Verwertung und die Geschichte des Natriumkarbonats, der Soda.

**Frage 127.** Welche chemische Eigenschaften besitzt das kohlensaure Natrium?

**Erkl. 375.** Von *Löwel* ist folgende Löslichkeitstabelle für das wasserfreie und kristallisierte Natriumkarbonat aufgestellt:

100 Teile Wasser lösen bei

	wasserfreies Salz	kristallisiertes Salz
0° . .	6,97 Teile	21,33 Teile
10 . .	12,06 „	40,24 „
15 . .	16,20 „	63,20 „
20 . .	21,71 „	92,82 „
25 . .	28,50 „	149,13 „
30 . .	37,24 „	273,64 „
38 . .	51,67 „	1142,17 „
104 . .	45,47 „	539,63 „

Wie ersichtlich, nimmt die Löslichkeit bei höherer Temperatur ab. Dies hat darin seinen Grund, dass das 10 Moleküle Kristallwasser enthaltende Natriumkarbonat, welches sich auch beim Auflösen der wasserfreien Soda zunächst bildet, in der Wärme einen Teil seines Wassers verliert und in sog. niedere Hydrate übergeht, welche weniger löslich sind.

**Erkl. 376.** Ausser dem eigentlichen kristallisierten Natriumkarbonat =  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  existieren noch verschiedene Salze mit anderem Wassergehalt. Doch sind die letzteren nicht eingehender untersucht und nicht wichtig.

**Antwort.** Das normale kohlensaure Natrium, die sog. Soda =  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , deren fabrikmässige Gewinnung einen der wichtigsten Industriezweige ausmacht, existiert als wasserfreies und wasserhaltiges Salz.

Das wasserfreie Natriumkarbonat =  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , welches als „calcinierte“ Soda bei den verschiedenen Sodaprozessen gewonnen wird, bildet eine weisse, undurchsichtige Masse vom spezifischen Gewichte 2,407 bei 20° C. Es schmilzt in mässiger Glühhitze, etwas leichter als Kaliumkarbonat, zu einer farblosen Flüssigkeit unter gleichzeitigem Verlust eines kleinen Teils an Kohlendioxyd, absorbiert an der Luft Wasser, ohne aber zu zerfliessen, und löst sich leicht in Wasser<sup>1)</sup> unter geringer Erwärmung.

Das wasserhaltige kohlensaure Natrium, die kristallisierte Soda =  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ , entsteht beim Erkalten nicht zu konzentrierter wässriger Lösungen des trocknen Salzes an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur und bildet farblose, in Wasser leicht lösliche<sup>2)</sup> monokline Prismen von oft bedeutender Grösse. Es schmeckt alkalisch, besitzt das spezifische Gewicht 1,44, verwittert

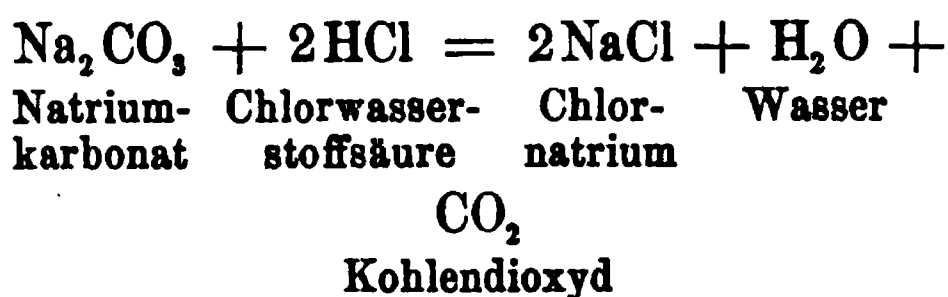
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 375.

<sup>2)</sup> „ „ 376.

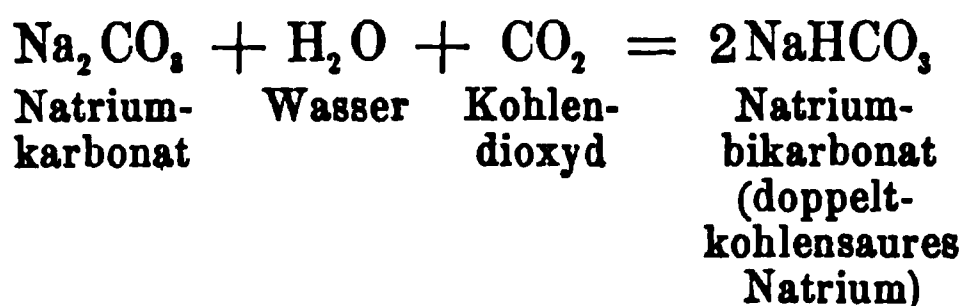
an der Luft schnell unter Wasserverlust und schmilzt bei 34 ° in seinem Kristallwasser. Beim weiteren Erhitzen verwandelt es sich zunächst in das nur zwei Moleküle Wasser enthaltende, schwerer lösliche Salz <sup>1)</sup>  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , welches sich ausscheidet, und geht bei gesteigerter Temperatur, gegen 100 °, in wasserfreies Salz über.

In wässriger Lösung zeigt das kohlen-saure Natrium alkalische Reaktion, welche etwas schwächer als die des analogen Kaliumsalzes ist, und besitzt, wie letzteres, keine stark ätzenden Eigenschaften.

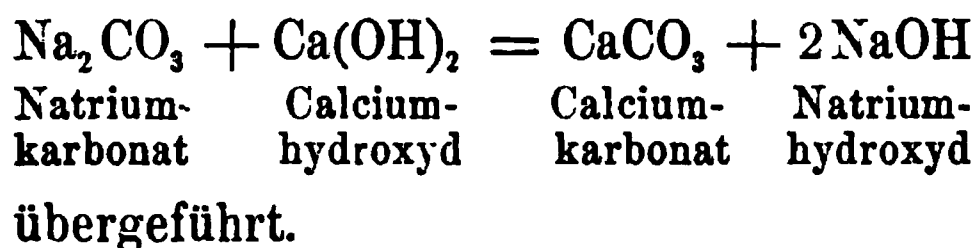
Von Säuren wird das Natriumkarbonat unter Aufbrausen infolge des Entweichens von Kohlendioxyd zersetzt und dabei in das Natriumsalz der betreffenden Säure übergeführt:



Beim Einleiten von Kohlendioxyd in wässrige Sodalösung entsteht unter Absorption des ersteren das sogenannte doppeltkohlensaure Natrium =  $\text{NaHCO}_3$ , entsprechend der Gleichung:



und von Calciumhydroxyd („Kalkmilch“) wird das kohlensaure Natrium in Natriumhydrat unter gleichzeitiger Bildung von Calciumkarbonat:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 377.

**Erkl. 377.** Interessant ist eine wasserhaltige Doppelverbindung von Natrium- und Kaliumkarbonat, welche die Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$  besitzt. Dieselbe entsteht beim Auflösen eines grossen Sodaüberschusses in einer Pottaschelösung und scheidet sich beim Erkalten in Kristallen aus, welche leicht löslich sind, bei 40 ° im Kristallwasser schmelzen, sich beim Umkristallisieren aus Wasser indessen zersetzen.

**Frage 128.** Welche Anwendung findet die Soda hauptsächlich?

**Antwort.** Das Natriumkarbonat findet im allgemeinen die gleiche Anwendung wie das analoge Kaliumsalz. Es dient

hauptsächlich in der Seifenfabrikation<sup>1)</sup> zur Darstellung der Natronlauge, zur Fabrikation von Glas<sup>2)</sup> etc. und bildet das Ausgangsmaterial bei der Herstellung unzähliger Natriumpräparate. Auch in der chemischen Analyse findet es vielfache Anwendung.

---

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 103.

<sup>2)</sup> „ „ 104.

**Frage 129.** Was ist von der Soda in geschichtlicher Hinsicht anzuführen?

**Antwort.** Bei *Plinius* findet sich zuerst die bestimmte Angabe, dass durch Zusammenschmelzen von Sand und Soda Glas dargestellt werden kann. Wiewohl letztere und Pottasche wegen ihrer überaus ähnlichen Eigenschaften lange Zeit hindurch für identisch gehalten wurden, so spricht doch der Umstand, dass von Anfang an bei der Glasfabrikation neben der Pottasche, welche in der Asche des jeweils benutzten Holzes enthalten war, auch die natürlichen Auswitterungsprodukte gewisser ägyptischer Seen benutzt wurden, für die Annahme, dass auch das kohlensaure Natrium unter diejenigen Substanzen zu rechnen ist, welche seit den ältesten Zeiten bekannt gewesen und zur Verwendung gekommen sind. Die Zusammensetzung der Soda, d. h. ihre Nichtidentität mit der Pottasche, wurde erst erkannt, nachdem ihre Verwandlung in ätzende Alkalien (mittels Kalkhydrats) aufgefunden und die Verschiedenheit der letzteren festgestellt war<sup>1)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Siehe die Antw. auf Frage 23.

---

**b). Ueber das saure oder halbgesättigte kohlensaure Natrium im allgemeinen.**

Formel =  $\text{NaHCO}_3$ . Molekulargewicht = 84.

**Frage 130.** Wie gewinnt man saures kohlensaures Natrium im allgemeinen?

**Antwort.** Das halbgesättigte<sup>1)</sup> oder saure kohlensaure Natrium =  $\text{NaHCO}_3$  wird

1). in grossen Mengen als Zwischen-

---

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 378.



**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

**Bemerkt sei hier nur:**

- 1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.**
- 2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.**
- 3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.**
- 4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem Abonnementspreise von 25 Pfg. pro Heft.**
- 5). Die Reihenfolge der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.**
- 6). Das Werk enthält Alles, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.**
- 7). Das Werk ist ein praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch für Lehrer und Examinatoren, das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch für Fachleute und Techniker jeder Art.**
- 8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.**

---

 **Das vollständige**

## **Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte**

**kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.**

---

**Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.**



765. Heft.

Preis  
des Heftes

25 Pf.

Chemie

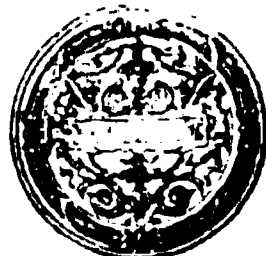
und chemische Technologie.

Forts. v. Heft 764. — Seite 129—144.



NOV 11 1890

Vollständig gelöste



# Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —  
mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten  
erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.,  
zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung  
der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse  
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

## Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Fortsetzung von Heft 764. — Seite 129—144:

### Inhalt:

Ueber das saure oder halbgesättigte kohlensaure Natrium. — Ueber die Verbindungen des Natriums mit den Halogenen, über die Natriumsalze der Halogenwasserstoffsäuren oder die Haloidsalze des Natriums. — Ueber Chlornatrium oder Natriumchlorid. — Ueber das Bromnatrium oder Natriumbromid. — Ueber das Jodnatrium oder Natriumjodid. — Ueber das Fluornatrium oder Natriumfluorid. — Ueber die Verbindungen des Natriums mit den Halogenen und Sauerstoff. — Ueber die chloresäuren Natriumsalze. — Ueber das unterchlorigsaure Natrium oder Natriumhypochlorit. — Ueber das chlorigsaure Natrium oder Natriumchlorit. — Ueber das chloresäure Natrium oder Natriumchlorat. — Ueber die bromsauren Natriumsalze. — Ueber die jodsauren Natriumsalze.

Stuttgart 1890.

Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann

**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

---

# PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25  $\mathfrak{S}$  pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Theile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen etc.

Die Schüler, Studirenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkheit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Theils der mathematischen Disciplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit übrig bleibt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehalten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapital lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

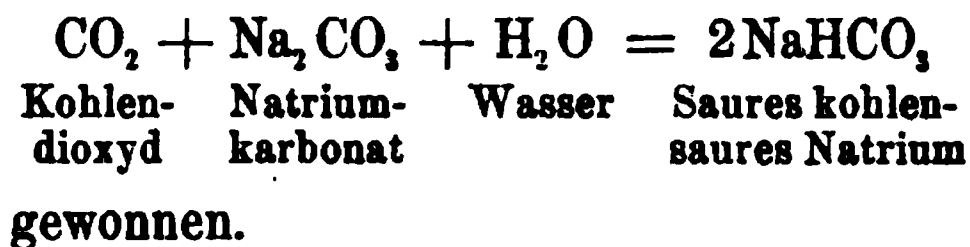
**Stuttgart.**

**Die Verlagshandlung.**

**Erkl. 378.** Das halbgesättigte oder saure kohlensaure Natrium hat noch folgende Bezeichnungen: Natriumbikarbonat, zweifachkohlensaures Natrium, Mononatriumkarbonat, primäres Kaliumkarbonat, doppeltkohlensaures Natrium und Bullerich's Salz. In fremden Sprachen heisst es: lateinisch = *Natrum bicarbonicum*, *Natrium carbonicum acidulum*, *bicarbonas sodicus* (*Sodae*), *Soda bicarbonica*; englisch = *Bicarbonate of soda*; französisch = *Bicarbonate de soude*, *Sel digestif de Vichy*.

produkt bei dem *Solvayschen* Sodaprozess<sup>1)</sup>,

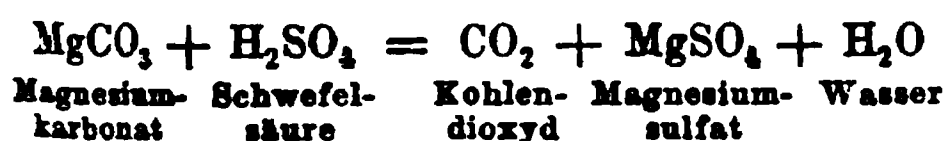
2). durch Einleiten von Kohlendioxyd in konzentrierte, wässrige Lösungen von neutralem Natriumkarbonat gemäss der Gleichung:



<sup>1)</sup> Siehe Antw. der Frage 121.

**Frage 131.** Nach welcher Methode wird hauptsächlich das saure kohlensaure Natrium technisch gewonnen?

**Erkl. 379.** Früher wurde vielfach das zur Bereitung von saurem kohlensaurem Natrium nötige Kohlendioxyd aus dem in der Natur vorkommenden Magnesit =  $\text{MgCO}_3$  mittels Schwefelsäure nach der Gleichung:



dargestellt. Hierbei entstand als Nebenprodukt schwefelsaures Magnesium, welches unter dem Namen „Bittersalz“ in der Medizin vielfache Anwendung findet. Da letzteres jetzt weit billiger aus dem in bedeutender Menge, z. B. bei Stassfurt, bergmännisch gewonnenen Kieserit<sup>1)</sup> =  $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  erhalten wird, so wird da, wo kein natürliches Kohlendioxyd vorhanden ist, dieses ausschliesslich aus Kalkstein mittels der wohlfeilen Salzsäure bereitet. Das durch Glühen („Brennen“) von Kalk gewonnene Kohlendioxyd soll nach den Erfahrungen der Techniker zur Umwandlung des Natriumkarbonats in -bikarbonat nicht geeignet sein.

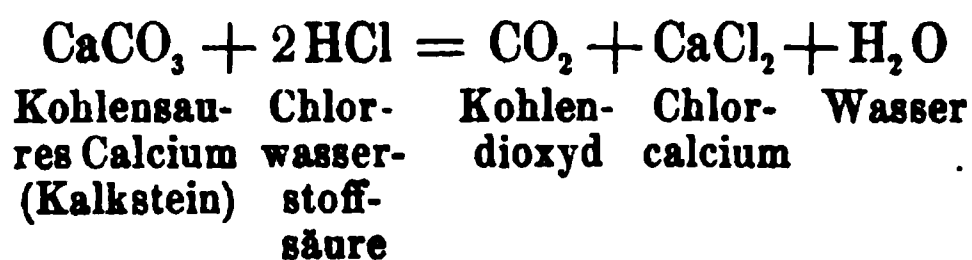
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 116.

**Erkl. 380.** Da das neutrale Natriumkarbonat mit 10 Molekulan Wasser kristallisiert, bei der Ueberführung desselben in Bikarbonat aber nur ein Molekul Wasser in Reaktion tritt<sup>1)</sup>, so wird viel Wasser in Freiheit gesetzt, welches das entstandene doppeltkohlensaure Natrium auflöst und als gesättigte Salzlauge abtropft.

<sup>1)</sup> Siehe Antw. auf Frage 130.

**Antwort.** Weil das bei der *Solvay-*schen Sodabereitung gebildete saure kohlensaure Natrium fast ausschliesslich sofort in das neutrale Salz übergeführt<sup>1)</sup> wird, kommt hauptsächlich nur die Gewinnung aus Soda mittels Kohlendioxyd in Frage.

Letzteres Gas wird entweder aus kohlensaurem Kalk, dem natürlich vorkommenden Kalkstein, durch Salzsäure nach der Gleichung:



entwickelt<sup>2)</sup>, oder man verwertet das natürliche, in verschiedenen Gegenden (wie z. B. bei Trier, in der Eifel, bei Brohl am Rhein u. s. w.) aus der Erde strömende gasförmige Kohlendioxyd<sup>3)</sup>.

In beiden Fällen wird das Kohlen-säureanhydrid in besondere Absorptionskammern geleitet, in welchen das neutrale wasserhaltige, kristallisierte Natriumkarbonat auf sog. Hürden ausgebreitet liegt, so dass die Aufnahme des Kohlendioxyds infolge der grossen Berührungsfläche möglichst schnell vor sich geht<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Antw. der Frage 123.

<sup>2)</sup> „ Erkl. 379.

<sup>3)</sup> „ „ 934 (Bd. I).

<sup>4)</sup> „ „ 380.

**Frage 132.** Was ist von den Eigenschaften des halbgesättigten kohlensauren Natriums anzuführen?

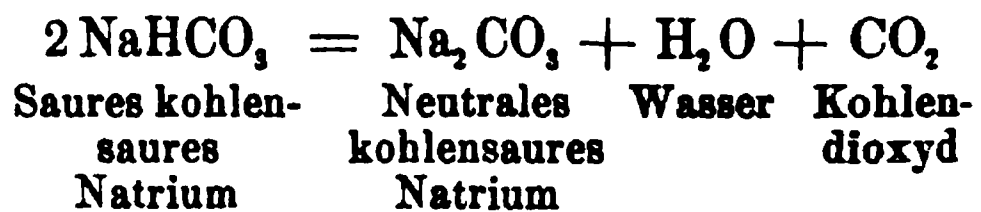
**Erkl. 381.** Wasserige Lösungen von reinem doppeltkohlensaurem Natrium färben Lackmuspapier nur schwach blau, verändern Curcumpapier aber gar nicht.

**Erkl. 382.** In 100 Teilen Wasser lösen sich nach *Dibbitts* bei gewöhnlicher Temperatur nur 8,9 Teile des halbgesättigten kohlensauren Natriums.

**Erkl. 383.** Auf der grossen Unbeständigkeit des doppeltkohlensauren Natriums beim Erhitzen beruht die Darstellung von reinem neutralen kohlensauren Natrium sowohl in der Technik bei *Solvays* Sodaprozesse als auch in den wissenschaftlichen Laboratorien.

**Antwort.** Das halbgesättigte oder saure kohlensaure Natrium =  $\text{NaHCO}_3$ , kristallisiert wasserfrei in monoklinen, gewöhnlich zu Krusten vereinigten Tafeln, welche nur schwach alkalischen Geschmack und schwach alkalische Reaktion <sup>1)</sup> besitzen. An trockener Luft ist es beständig, während es in feuchter Atmosphäre langsam Kohlendioxyd abgibt und in das neutrale Salz übergeht.

In Wasser ist dasselbe weit schwerer löslich <sup>2)</sup> als das gesättigte kohlensaure Natrium. Beim Kochen seiner wässerigen Lösung sowie beim Erhitzen des trockenen Salzes (letzteres bereits unter 100°) verliert es Wasser und Kohlendioxyd, wobei es gemäss der Gleichung:



in neutrales Karbonat <sup>3)</sup> übergeht.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 381.

<sup>2)</sup> „ „ 382.

<sup>3)</sup> „ „ 383.

**Frage 133.** Welche Verwendung findet das Natriumbikarbonat?

**Erkl. 384.** Das Natriumbikarbonat bildet einen wichtigen Bestandteil des käuflichen Brausepulvers, welches gewöhnlich durch Mischen von 5 Teilen pulverisierten trockenen Bikarbonats mit 3 Teilen fein zerriebener Weinsäure gewonnen wird. Zu bemerken ist noch, dass in neuester Zeit als Ersatz für letztere verhältnismässig teure Säure saures schwefelsaures Kalium <sup>1)</sup> =  $\text{KHSO}_4$  vielfach benutzt wird.

<sup>1)</sup> Siehe Antw. auf Frage 74, Seite 72.

**Erkl. 385.** Von den verschiedenen in Vorschlag gebrachten sog. Backpulvern wird namentlich in Amerika und England das von *Liebig* empfohlene sog. *Hosfordsche* Gemisch verwandt. Dasselbe besteht einerseits aus saurem Calcium- und Magnesiumphosphat (Säurepulver), andererseits aus Natriumbikarbonat und Chlornatrium (Alkalipulver), welche Bestandteile allmählich nach ihrer Auflösung in dem eingekneteten Wasser des Teiges sich unter Kohlendioxydentwicklung umsetzen. Letzteres entweicht und bedingt alsdann die poröse schwammige, für die Verdauung erforderliche Beschaffenheit des Brotes.

**Antwort.** Das saure kohlensaure Natrium findet eine äusserst vielseitige Anwendung. Vor allem wird es — zum bei weitem grössten Teile — behufs Darstellung reiner Soda und zur Gewinnung künstlicher Mineralwässer oder sonstiger moussierender Getränke <sup>1)</sup> benutzt; ferner wird es als Heilmittel bei Verdauungsstörungen angewandt, und im Haushalte dient es dazu, die z. B. in sauer gewordener Milch, in sauer gewordenen Speisen entstandenen Säuren abzustumpfen und erstere dadurch wieder geniessbar zu machen; ferner bei der Bereitung <sup>2)</sup> von Brot, Backwerk etc. ohne Gärung an Stelle der Hefe und des Sauerteigs. In neuester Zeit findet es ferner ausgedehnte Anwendung zum Entschälen <sup>3)</sup> der Seide und zum Reinigen der

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 384.

<sup>2)</sup> „ „ 385.

<sup>3)</sup> „ „ 386.



**Erkl. 386.** Die Rohseidefäden, wie sie dem Cocon entstammen, sind mit einem eigentümlichen Ueberzuge („Seideleim“) bedeckt, welcher eine gewisse Härte und Rauigkeit des einzelnen Fadens bedingt. Die Beseitigung der letzteren geschieht vor dem Weben durch das sog. Entschälen, d. h. durch eine vorsichtige Behandlung der Rohseide mit bestimmten Reagentien, welche den Seideleim aufzulösen vermögen.

Wolle hauptsächlich aus dem Grunde, weil es beide viel weniger angreift, als es bei den bisher gebräuchlichen Reinigungsmitteln (Seifen und Ammoniak) der Fall ist.

## 27). Ueber die Verbindungen des Natriums mit den Halogenen, über die Natriumsalze der Halogenwasserstoffsäuren oder die Haloidsalze des Natriums.

**Frage 134.** Was ist im allgemeinen von den Natriumsalzen der Halogenwasserstoffsäuren erwähnenswert?

**Antwort.** Folgende Verbindungen des Natriums <sup>1)</sup> mit den vier Halogenen sind bekannt:

- 1). Chlornatrium = NaCl,
- 2). Bromnatrium = NaBr,
- 3). Jodnatrium = NaJ,
- 4). Fluornatrium = NaFl.

**Erkl. 387.** Ausser dem Natriumchlorid (NaCl) existiert noch das sog. Natriumsubchlorid (Na<sub>2</sub>Cl), welches auf die gleiche Weise gewonnen wird und die gleichen Eigenschaften besitzt wie das Kaliumsubchlorid. Es sei daher auf das bei letzterer Verbindung Gesagte verwiesen.

Wie die analogen Kaliumverbindungen sind diese vier Natriumsalze in Wasser leicht löslich, besitzen reguläre Kristallform, schmecken scharf salzig, schmelzen in der Glühhitze und verflüchtigen sich bei höheren Temperaturen.

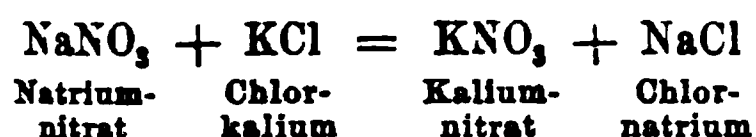
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 387.

### 1). Ueber Chlornatrium oder Natriumchlorid im allgemeinen.

Formel = NaCl. Molekulargewicht = 58,5.

**Frage 135.** Was ist von dem Vorkommen des Chlornatriums erwähnenswert?

**Erkl. 388.** Zu erwähnen ist ferner, dass Chlornatrium bei verschiedenen chemischen Prozessen, z. B. bei der Fabrikation des Salpeters aus Chlorkalium und Natriumnitrat:



als Nebenprodukt auftritt.

**Antwort.** Das Chlornatrium oder Natriumchlorid <sup>1)</sup> kommt in gewaltigen Massen natürlich vor. In zahlreichen Erdschichten der verschiedensten Formationen bildet es meist von Gips und Thon eingehüllt, oder mit Mergel und Thon durchwachsen ausgedehnte Ablagerungen <sup>2)</sup>, so z. B. in den Steinsalzlagern von Stassfurt, Wieliczka u. s. w. In gelöstem Zu-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 388.

<sup>2)</sup> „ „ 389.

**Erkl. 389.** Ohne Zweifel sind jene gewaltigen, natürlichen Steinsalzlager infolge Verdunstung gewisser durch äussere Umstände vom Meere abgetrennter Meeresteile entstanden.

**Erkl. 390.** Der Chlornatriumgehalt der Ozeane beträgt 2,6—2,9 ‰, während das Wasser der Nordsee weniger als 2,4 und das der Ostsee gar nur 0,5 ‰ enthält.

stande findet es sich hauptsächlich im Meerwasser <sup>1)</sup> und in den Salzsoolen, d. h. denjenigen Quellen und Wassern, welche den im Erdinnern befindlichen Salzlagern ihr Entstehen verdanken. Schliesslich bildet es einen nie fehlenden, wenn auch nur geringen Bestandteil aller Brunnen und Quellen.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 390.

**Frage 136.** Was ist über die Gewinnung, über die Eigenschaften sowie über die Verwertung des Chlornatriums anzuführen?

**Erkl. 391.** Das in den Steinsalzlagern vorkommende Steinsalz ist zuweilen völlig rein, dann meistens farblos und leicht in Würfel spaltbar; weit häufiger aber bildet es durch Eisen und Thon gelbrot bis grau gefärbte kristallinische Massen. Je nach dem Grade seiner Reinheit wird es entweder direkt in den Handel gebracht (in Blöcken oder in gemahlenem Zustande) oder es wird vorher durch Kristallisation von den anhaftenden Verunreinigungen, meist Thon und Eisen, befreit.

**Erkl. 392.** Die natürlich vorkommenden Soolquellen enthalten ausser Chlornatrium noch zahlreiche andere Salze, welche sich beim Verdampfen der Soolen entweder vor dem Kochsalz oder nach demselben — dem verschiedenen Löslichkeitsgrade entsprechend — ausscheiden.

**Erkl. 393.** Die künstliche Auslaugung der natürlichen Salzlager ist von hoher Bedeutung, da zur Zeit infolge der gewaltigen Fortschritte auf dem Gebiete der Technik bis zu enormer Tiefe hinab Bohrlöcher getrieben werden können und auf diese Weise eine Ausbeutung solcher Salzlager ermöglicht wird, deren bergmännischer Abbau sich nicht mehr rentieren würde.

**Erkl. 394.** Bevor die Soolen in den Pfannen eingedampft werden, werden dieselben einige Zeit an der Luft stehen gelassen, um auf diese Weise gewisse lösliche Salze, namentlich zweifach kohlensaures Calcium und Eisen, zur Abscheidung zu bringen. Unter Kohlendioxydverlust zerfällt das zweifach saure Calciumkarbonat nach der Gleichung:



in unlösliches Calciumkarbonat, welches leicht beseitigt werden kann.

**Antwort.** Das Chlornatrium wird:

- 1). bergmännisch aus den natürlich vorkommenden Steinsalzlagern <sup>1)</sup>,
- 2). aus den Soolen, welche entweder dem Erdinnern entströmen oder erst durch Auslaugen natürlicher Salzlager bereitet worden sind,
- 3). durch Verdunstenlassen des Meerwassers in sog. Salzgärten gewonnen.

1). Bergmännisch wird das Steinsalz an allen jenen Orten gewonnen, wo es in hinreichend grossen Mengen vorkommt, wie bei Wieliczka, Stassfurt, Berchtesgaden, Hall u. s. w.

2). Die natürlich vorkommenden Salzsoolen <sup>2)</sup> oder Soolquellen besitzen einen sehr wechselnden Gehalt an Kochsalz. Während aus den salzreicheren durch Verdampfung in Pfannen über freiem Feuer vorteilhaft direkt Chlornatrium gewonnen wird <sup>3)</sup>, sucht man den Gehalt der ärmeren Laugen dadurch zu bereichern, dass man letztere, wofern es möglich, mittelst Bohrlöcher zum Auslaugen <sup>4)</sup> der im Erdinnern befindlichen Salzlager benutzt, so dass nach einer gewissen Zeit mittelst Pumpwerke eine konzentriertere und für die Aufarbeitung geeignetere Soole gewonnen wird. Andererseits kann man die natürlichen Salzlager mittelst gewöhnlichen Wassers auslaugen und die so gewonnenen Laugen zunächst in den Gradierwerken <sup>5)</sup> konzentrieren, dann be-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 391.

<sup>2)</sup> „ „ 392.

<sup>3)</sup> „ „ 394.

<sup>4)</sup> „ „ 393.

<sup>5)</sup> „ „ 395.

**Erkl. 395.** Die sog. Gradierwerke bestehen aus einem meistens auf Steinen ruhenden wasser-dichten hölzernen Behälter (sog. Sumpf oder Hälter). Ueber demselben erheben sich die sehr langen aus Holzbalken zusammengefügtten Wände, welche in ihren Zwischenräumen zu Bündel vereinigte Schwarzdornäste enthalten. An letzteren hinab tröpfelt nun die Soole, welche mittelst besonderer Pumpvorrichtungen in die von dem Balkenwerk getragenen oberen, mit Abtropfhähnen versehenen Reservoirs gehoben wird. Die über die Dornen sehr langsam flies-sende („fallende“) Soole verliert zunächst einen Teil des Wassers infolge von Verdunstung, gleichzeitig bewirkt aber auch die Luft eine chemische Veränderung gewisser in der Lauge gelöster Bestandteile, wie des doppeltkohlen-sauren Calciums und Eisens, welche die Hälfte ihrer Kohlensäure verlieren und in unlösliches Cal-ciumkarbonat bzw. Eisenoxyd zerfallen. Letz-tere Bestandteile in Gemeinschaft mit dem Gips, welcher in der allmählich konzentrierten Soole nicht mehr löslich ist, scheiden sich als sog. Dornsteine aus und bleiben auf dem Schwarz-dorn haften. Die in den unteren Behälter tröp-felnde Salzlauge wird entweder nochmals in die oberen Reservoirs gepumpt, um von neuem die Gradierwände zu passieren, bis sie „siede-würdig“ geworden ist, oder wird direkt in die Siedehäuser übergeführt.

**Erkl. 396.** Aus den nach dem Auskristalli-sieren des Kochsalzes hinterbleibenden Mutter-laugen werden nach verschiedenen Verfahren noch folgende technisch verwertbare Salze ge-wonnen: Magnesiumsulfat, Kaliumsulfat, Chlor-kalium, Chlormagnesium. Bromhaltige Laugen werden entweder auf Brom verarbeitet oder finden zur Herstellung von Bädern (Badesoole) Anwendung.

**Erkl. 397.** Das Meerwasser ist in chemischem Sinne eine verdünnte Lösung bestimmter Salze, von denen Kochsalz den Hauptbestandteil aus-macht. Der Salzgehalt ist nicht überall der gleiche, da derselbe von grossen Flüssen, durch Eisbildung und mehr oder weniger starke Ver-dunstung beeinflusst ist. Auf Grund genauer Analysen hat v. Bibra für das Wasser aus dem grossen Ocean, dem atlantischen Ocean und der Nordsee folgende Tabelle aufgestellt:

	Grosser Ocean	Atlan-tischer Ocean	Nordsee
Chlornatrium . . .	2,5877	2,7558	2,5513
Bromnatrium . . .	0,0401	0,0326	0,0373
Kaliumsulfat . . .	0 1359	0,1715	0,1529
Calciumsulfat . . .	0,1622	0,2046	0,1622
Magnesiumsulfat . .	0,1104	0,0614	0,0706
Magnesiumchlorid .	0,4345	0,3260	0,4641
Wasser . . . . .	96,5292	96,4481	96,5616

hufs Abscheidung des Steinsalzes in die Siedehäuser überführen.

Die zum Versieden geeignete („siede-würdige“) Lauge oder Siedesoole wird in grossen, eisernen Pfannen, welche in besonderen Häusern (Siedehäusern oder Salzkotten) aufgestellt sind, soweit ein-gedampft, bis das Kochsalz in der cha-rakteristischen Form (vergl. unten) aus-zukristallisieren beginnt. Vor letzterem sind bereits verschiedene andere, schwerer lösliche Salze, wie Calciumsulfat, Natrium-sulfat u. s. w. ausgefallen. Diese werden, sofern sie nicht am Boden der Pfanne festgebrannt sind („Pfannenstein“), be-seitigt. Hierauf wird die Lauge in andere Pfannen gebracht und in diesen bei nie-drigerer Temperatur weiter verdampft. Das Kochsalz scheidet sich nunmehr aus der Mutterlauge <sup>1)</sup> fast rein in grossen, trichterförmigen Kristallmassen aus, wel-che von Zeit zu Zeit herausgedrückt und nach dem Abtropfenlassen und Trocknen als „Speisesalz“ in den Handel gebracht werden. Zuletzt fällt ein weniger reines, gelbgefärbtes Salz aus, welches meistens für technische Zwecke (Gewerbesalz) oder als Viehsalz (Lecksalz) Verwendung findet.

3). Die Gewinnung von Kochsalz aus Meerwasser <sup>2)</sup> in warmen Gegenden, z. B. an den Küsten des mittelländischen Mee-res, findet in folgender Weise statt: Zur Zeit der Flut lässt man das Meer-wasser in grosse flache Bassins treten (sog. Salzgärten), in denen dasselbe unter dem Einfluss der Sonnenwärme langsam verdunstet. Zunächst scheidet sich fast reines Chlornatrium aus, welches beson-ders gesammelt wird. An zweiter Stelle fällt ein Gemisch von Chlornatrium und Magnesiumsulfat aus und zuletzt neben Chlorkalium und Chlormagnesium verschie-dene andere Salze, namentlich Jodkalium und Bromkalium, welche zur Gewinnung von Jod bzw. Brom benutzt werden. In kalten Gegenden (z. B. Norwegen) lässt man behufs Gewinnung <sup>3)</sup> von Chlornatrium aus Meerwasser letzteres in besonderen Reservoirs gefrieren, entfernt das als Eis

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 396.

<sup>2)</sup> „ „ 397.

<sup>3)</sup> „ „ 398.

**Erkl. 398.** Die Abscheidung von Kochsalz aus Meerwasser mittels Kälte beruht darauf, dass eine Kochsalzlösung bei einer wenige Grade unter dem Gefrierpunkte des Wassers liegenden Temperatur sich in fast reines als solches zu Eis erstarrendes Wasser und in eine nicht gefrierende salzreiche Soole spaltet.

**Erkl. 399.** Meistens kristallisiert das Kochsalz in zu vierseitigen, hohlen Pyramiden vereinigten Würfelchen, deren Bildung folgendermassen zu stande kommt. Sobald in einer konzentrierten Kochsalzlösung ein Würfelkristall sich gebildet hat und derselbe vermöge seiner grösseren Schwere in der Salzlösung langsam niederfällt, setzen sich an den oberen Kanten dieses ersten Würfels neue Würfelchen an, für welche sich das Gleiche, wie für den ersten wiederholt, so dass zuletzt eine aus solchen würfelförmigen Kristallen zusammengesetzte hohle, vierseitige Pyramide entsteht.

**Erkl. 400.** Das in obiger Form kristallisierende Kochsalz enthält zwischen seinen Lamellen stets Mutterlauge in geringer Menge eingeschlossen, welche beim Erhitzen entweicht und nun den Zusammenhang der einzelnen Kristalle unter Hervorrufung eines eigentümlichen Geräusches (sog. Decrepitieren, vom lat. decrepitare = verknistern) sprengt.

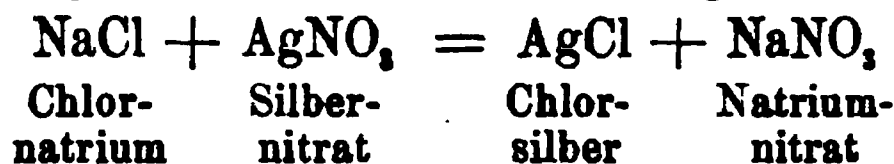
**Erkl. 401.** Vollkommen reines Chlornatrium ist nicht hygroskopisch, und die Eigenschaft des gewöhnlichen Siedesalzes, Wasser anzuziehen, ist nur auf seinen minimalen Gehalt an hygroskopischen Verunreinigungen: Chlormagnesium und Chlorcalcium zurückzuführen.

**Erkl. 402.** Das Kochsalz besitzt die Eigenschaft, dass es in warmem Wasser nicht viel löslicher ist als in kaltem; nach älteren Angaben (*Fuchs*) sollte dasselbe bei allen Temperaturen im Wasser gleich löslich sein, was indessen nur annähernd richtig ist, da nach den Untersuchungen von *Poggiale* 100 Teile Wasser bei 0° 35,52 Teile, bei 100° aber 39,61 Teile Kochsalz zu lösen vermögen.

**Erkl. 402 a.** Das Kochsalz führt in fremden Sprachen die folgenden Bezeichnungen: lateinisch = Natrium chloratum, Natrium muriaticum; englisch = Chloride of sodium; französisch = Chlorure de sodium; arabisch = Malh, Messeleh; chinesisch = Yen; kochinchinesisch = Jong-Kien; singhalesisch = Lunu; im Dakni = Nimmak; polnisch, spanisch und portugiesisch = Sal; holländisch = Zout, Kenkenzout, Klipzout; indisch = Lun; italienisch = Sele comune; malaiisch = Guram; persisch = Jlemack; russisch = Chloristoi natri, Poverennaia sol; im Sanskrit = Lavana; schwedisch = Koksalt; im Tamil = Oappoo; im Telegu = Lavunum; türkisch = Touz.

festgewordene Wasser von der nunmehr salzreichen Flüssigkeit, welche direkt über freiem Feuer eingedampft ziemlich reines Kochsalz liefert.

Das Kochsalz kristallisiert <sup>1)</sup> in eigentümlich gruppierten Würfeln, welche kein chemisch gebundenes Wasser enthalten <sup>2)</sup> und in reinem Zustande nicht hygroskopisch <sup>3)</sup> sind. Es ist in Wasser leichter als Chlorkalium löslich <sup>4)</sup> und besitzt das spezifische Gewicht 2,16. In starker Rotglut, bei 776°, schmilzt es und bei noch höherer Temperatur (Weissglühhitze) verdampft es. In wässriger Lösung zeigt es gegen Silbernitrat das gleiche Verhalten wie Chlorkalium, indem sich beide Reagentien nach der Gleichung:



zu unlöslichem Chlorsilber und löslichem Natriumnitrat umsetzen.

Das Kochsalz <sup>5)</sup> findet eine überaus verbreitete Anwendung. Ausser zum Würzen der Speisen (Speisesalz) und des Viehfutters (Vieh- oder Lecksalz) dient es besonders zum Konservieren (Einsalzen) von Fischen, Fleisch u. s. w., ferner zur technischen Gewinnung von Soda, Chlor und Chlorwasserstoff, in der Töpferei zum Glasieren der Thonwaren und findet auch sonst in zahlreichen anderen Gewerben eine sehr mannigfache Benutzung <sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 399.

<sup>2)</sup> " " 400.

<sup>3)</sup> " " 401.

<sup>4)</sup> " " 402.

<sup>5)</sup> " " 402 a.

<sup>6)</sup> " " 403.

**Erkl. 403.** Seit dem 1. Januar 1868 ist das Salzmonopol d. h. die ausschliessliche Gewinnung des Salzes staatlicherseits aufgehoben, und an seine Stelle ist die Salzsteuer getreten. Letzterer unterliegt aber nur das Speisesalz, während das für technische Zwecke bestimmte Fabrikalt („Gewerbesalz“), das Viehsalz und das als Düngemittel verwendete Dungsalt steuerfrei sind. Letztere drei Arten werden, um eine missbräuchliche Verwendung zu verhindern, unter staatlicher Kontrolle, bevor sie in den Handel kommen, denaturiert (von dem franz. dénaturer = unbrauchbar machen), indem sie mit bestimmten Bestandteilen (Eisenoxyd  $\frac{1}{4}$  %, Petroleum etc.) versetzt und dadurch als Speisesalz unbrauchbar gemacht werden.

## 2). Ueber das Bromnatrium oder Natriumbromid im allgemeinen.

Formel = NaBr. Molekulargewicht = 103.

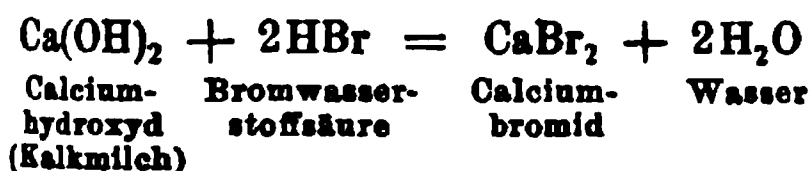
**Frage 137.** Wie gewinnt man Bromnatrium, was für Eigenschaften besitzt und welche Anwendung findet dasselbe?

**Erkl. 404.** Das Bromnatrium findet sich in der Natur stets nur in äusserst geringen Mengen; so kommt es als geringer Bestandteil des Meerwassers und einiger Soolwasser vor.

**Erkl. 405.** Das Bromnatrium führt auch noch folgende Bezeichnungen: Natriumhydrobromid, hydrobromsaures oder bromwasserstoffsäures Natrium. In fremden Sprachen heisst es: lateinisch = Natrium bromatum; englisch = Bromide of sodium; französisch = Bromure de sodium.

**Erkl. 406.** Durch direkte Vereinigung von Brom und Natrium lässt sich nur äusserst schwer Bromnatrium darstellen, weil sich das Natrium gegen Brom sehr indifferent verhält. Ersteres kann in letzterem unverändert aufbewahrt werden, und selbst bei anhaltendem Erhitzen verbinden sich beide Elemente nur in ganz geringen Mengen, was um so auffälliger ist, da die Vereinigung der beiden Elemente Natrium und Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur äusserst heftig verläuft. Andererseits kann man Jod mit Natrium zusammenschmelzen, ohne dass Vereinigung beider stattfindet.

**Erkl. 407.** Das zur Gewinnung von Natriumbromid dienende Calciumbromid oder Bromcalcium wird durch Neutralisation von Calciumhydratlösungen (der sog. Kalkmilch) mittels Bromwasserstoffsäure gemäss der Gleichung:

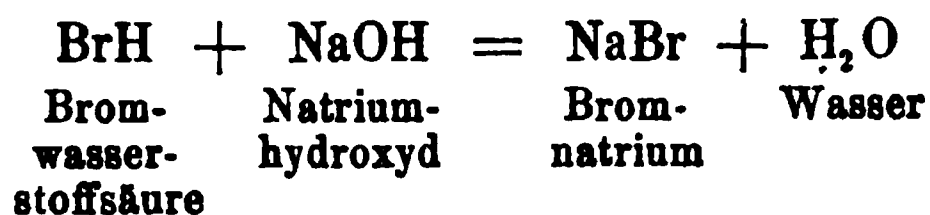


dargestellt.

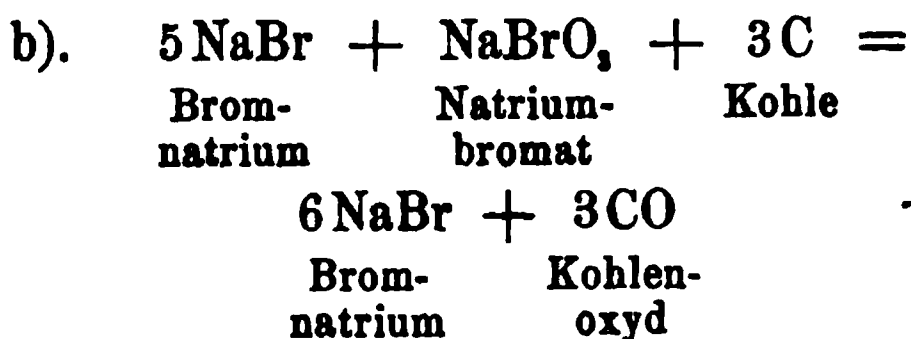
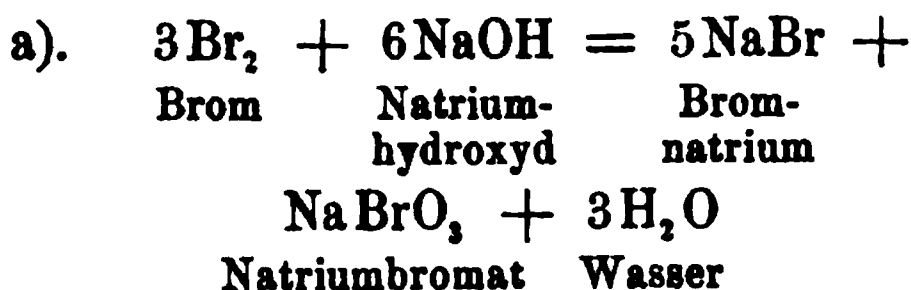
**Erkl. 408.** Ueber die Bildungsweise des Eisenbromürs vergl. Erkl. 127.

**Antwort.** Bromnatrium<sup>1)</sup> wird im allgemeinen, wie das Bromkalium, nach folgenden Methoden gewonnen:

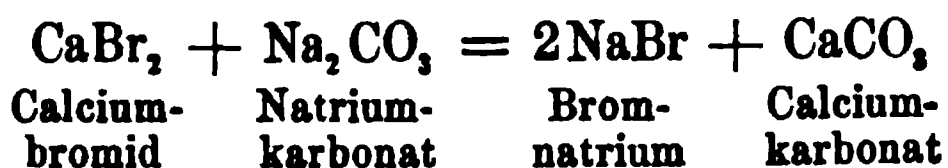
1). durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Natronlauge<sup>2)</sup>, wobei neben Wasser Bromnatrium entsteht:



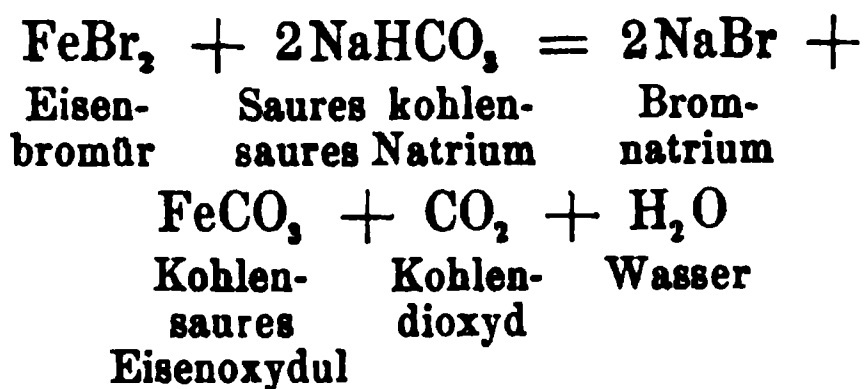
2). durch Eindampfen einer Lösung von Brom in Aetznatron und Glühen des Rückstandes unter Zusatz von Kohlepulver entsprechend den Gleichungen:



3). aus Calciumbromid<sup>3)</sup> und Natriumkarbonat:



4). durch Umsetzung zwischen Eisenbromür<sup>4)</sup> und saurem kohlensaurem Natrium gemäss der Gleichung:



Das Natriumbromid kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur aus wässrigen

<sup>1)</sup> Siehe die Erklärungen 404 u. 405.

<sup>2)</sup> Siehe Erkl. 406.

<sup>3)</sup> „ „ 407.

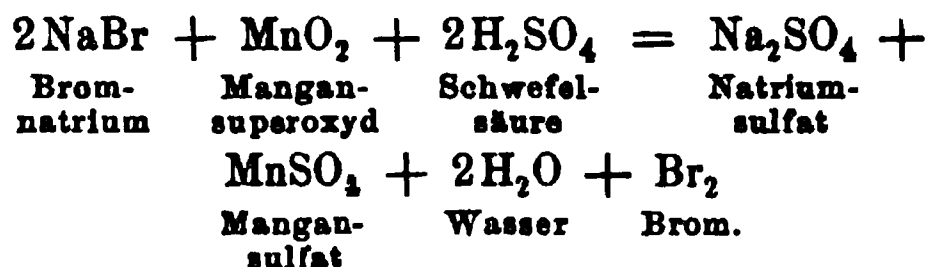
<sup>4)</sup> „ „ 408.



**Erkl. 409.** 100 Teile Wasser lösen bei 15° ca. 86 Teile Bromnatrium.

**Erkl. 410.** Auch das Chlornatrium kristallisiert unter bestimmten Umständen mit zwei Molekulan Kristallwasser, nämlich beim Stehenlassen seiner gesättigten Lösungen unterhalb — 10°. Es scheiden sich alsdann sechsseitige Tafeln von der Formel  $\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  aus.

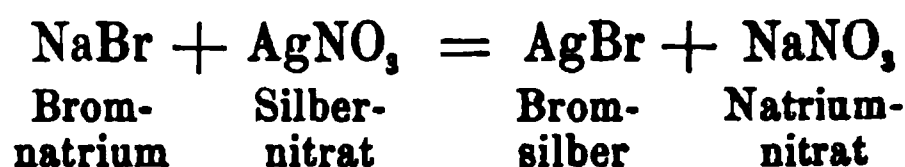
**Erkl. 411.** Die Abscheidung des Broms aus Bromnatrium durch Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure entspricht folgender Gleichung:



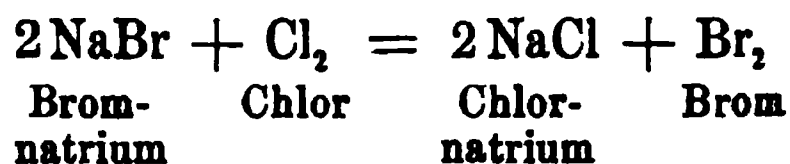
**Erkl. 412.** Das Bromnatrium findet als solches nur beschränkte Anwendung; fast ausschliesslich wird es bei der Darstellung von Kochsalz aus Meerwasser, Salzsoole u. s. w. gewonnen und meistens gemischt mit anderen Bromiden an Ort und Stelle auf Brom verarbeitet.

Lösungen in wasserhaltigen, luftbeständigen, rhombischen Säulen, welche die chemische Zusammensetzung:  $\text{NaBr} + 2\text{H}_2\text{O}$  und das spezifische Gewicht 3,2 besitzen. In Wasser und Alkohol sind dieselben leicht löslich <sup>1)</sup>. Beim Erhitzen (30° ca.) schmelzen sie unter Verlust ihres Kristallwassers <sup>2)</sup>; aus Lösungen oberhalb 30° scheidet sich das Bromnatrium daher in wasserfreien (dem Kochsalz ähnlichen) Würfeln aus. Es besitzt nur schwach salzigen, mehr alkalischen Geschmack, völlig neutrale Reaktion und schmilzt unzersetzt bei 708°.

In seinem chemischen Verhalten gleicht es dem Kaliumbromid, so wird aus wässrigen Bromnatriumlösungen durch Silbernitrat Bromsilber entsprechend der Gleichung:



gefällt, durch Chlor wird ebenfalls das Bromnatrium gemäss der Gleichung:



ins Chlorid verwandelt, und beim Erhitzen des Natriumbromids mit Mangansuperoxyd (Braunstein) und Schwefelsäure <sup>3)</sup> Brom daraus frei gemacht.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 409.

<sup>2)</sup> „ „ 410.

<sup>3)</sup> Siehe die Erklärungen 411 u. 412.

### 3). Ueber das Jodnatrium oder Natriumjodid im allgemeinen.

Formel =  $\text{NaJ}$ . Molekulargewicht = 150.

**Frage 138.** Was ist von der Darstellung, den Eigenschaften und der Verwendung des Jodnatriums bemerkenswert?

**Erkl. 413.** In der Natur findet sich das Jodnatrium immer nur in unbedeutenden Mengen; mit anderen Jodiden (Jodmagnesium, Jodkalium und Jodcalcium) gemengt, kommt es im Meerwasser, besonders aber in gewissen Heilquellen, vor.

**Antwort.** Wie das analoge Kaliumsalz, wird das Jodnatrium oder Natriumjodid <sup>1)</sup> ( $\text{NaJ}$ ) hauptsächlich nach folgenden Verfahren gewonnen:

1). durch Neutralisation von Natronlauge mittels Jodwasserstoffsäure <sup>2)</sup>:

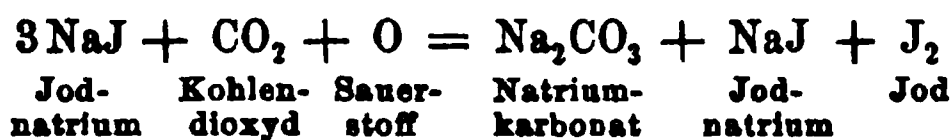
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 413.

<sup>2)</sup> „ „ 414.

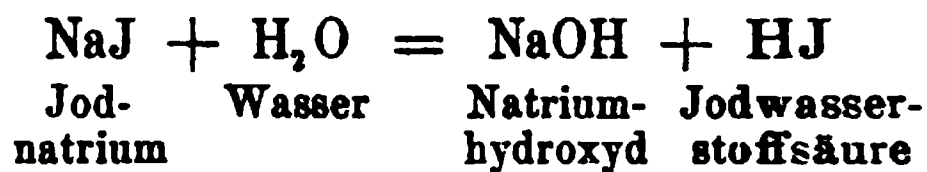




**Erkl. 420.** Die Rotfärbung des trockenen Salzes an der Luft ist dadurch zu erklären, dass die in letzterer vorhandenen Bestandteile: Kohlendioxyd und Sauerstoff einen Teil des Natriumjodids unter Jodabscheidung in Natriumkarbonat verwandeln:



schwerer als Jodkalium, aber leichter als Chlornatrium. Bei längerem Aufbewahren an trockener Luft färbt sich das wasserfreie Salz allmählich rot<sup>1)</sup>, während das wasserhaltige weit beständiger ist, und beim Schmelzen an der Luft wird es nach der Gleichung:



zum Teil in Natriumhydroxyd verwandelt.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 420.

#### 4). Ueber das Fluornatrium oder Natriumfluorid im allgemeinen.

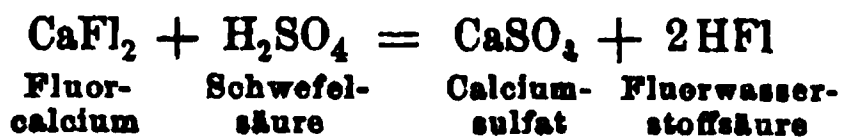
Formel = NaFl. Molekulargewicht = 42.

**Frage 139.** Auf welche Weise wird Fluornatrium gewonnen und welches sind seine wichtigsten Eigenschaften?

**Erkl. 421.** Natürlich findet sich das Natriumfluorid in grossen Mengen auf Grönland als Doppelfluorid des Aluminiumfluorids (Kryolith) =  $\text{Al}_2\text{F}_6 + 6\text{NaFl}$ . Dieses Mineral findet zur Gewinnung von Soda (sog. Kryolithsoda) und verschiedenen Aluminiumpräparaten vielfach technische Verwertung<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Antw. auf Frage 125.

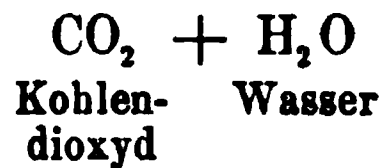
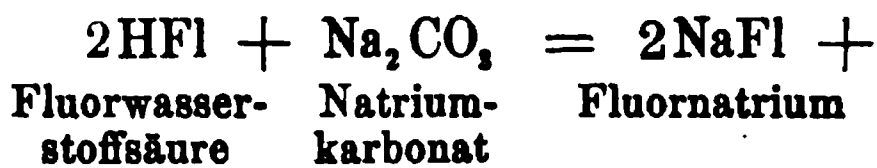
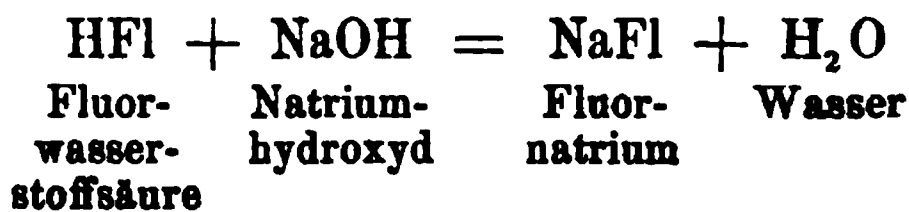
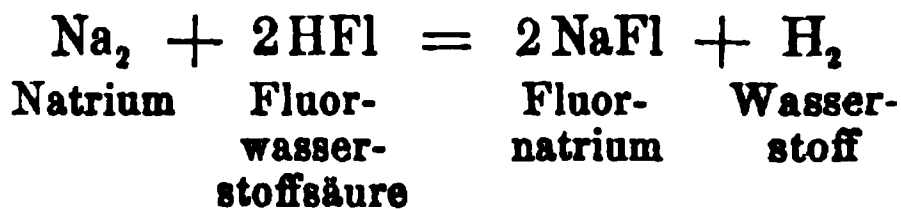
**Erkl. 422.** Fluorwasserstoff wird durch Zersetzung von Calciumfluorid (Flussspath) mittels konzentrierter Schwefelsäure gemäss der Gleichung:



dargestellt.

**Antwort.** Das Fluornatrium, Natriumfluorid oder fluorwasserstoffsäure Natrium<sup>1)</sup> (NaFl) wird, wie das entsprechende Kaliumsalz,

1). durch Einwirkung von Fluorwasserstoff<sup>2)</sup> auf Natrium, Natriumhydroxyd- oder Natriumkarbonatlösung entsprechend den Gleichungen:



gewonnen.

Das Fluornatrium kristallisiert wasserfrei und zwar beim Verdampfen seiner wässrigen Lösungen in Würfeln oder bei Gegenwart geringer Mengen Soda in Octaedern. In Wasser ist es sehr schwer

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 421.

<sup>2)</sup> „ „ 422.

**Erkl. 423.** 100 Teile Wasser vermögen bei 15° nur 4 Teile Natriumfluorid aufzulösen.

**Erkl. 424.** Fluorwasserstofffluornatrium oder saures Fluornatrium wird beim Verdunstenlassen von mit Flusssäure übersättigten Natriumfluoridlösungen gewonnen und kristallisiert in farblosen, kleinen, scharf sauer schmeckenden Rhomboedern, welche in kaltem Wasser schwer, in siedendem etwas leichter löslich sind. Beim Erhitzen verlieren die Kristalle Fluorwasserstoff, ohne ihre Form zu verändern.

löslich<sup>1)</sup> und zwar in kochendem nicht viel mehr als in kaltem, in Alkohol ist es unlöslich. Beim Erhitzen verknistert es und schmilzt erst bei der Schmelztemperatur des Glases. Aehnlich dem Kaliumfluorid ist es befähigt, gewisse Doppelsalze zu bilden, von denen das in der Natur vorkommende Natriumaluminiumfluorid (Kryolith)  $= 6\text{NaF} + \text{Al}_2\text{F}_6$  und das Fluorwasserstofffluornatrium<sup>2)</sup> am wichtigsten sind.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 423.

<sup>2)</sup> „ „ 424.

## 28). Ueber die Verbindungen des Natriums mit den Halogenen und Sauerstoff.

**Frage 140.** Welche Natriumsalze der Halogenoxysäuren sind bekannt?

**Antwort.** Von den Halogenoxysäuren sind folgende Natriumsalze sicher bekannt und näher untersucht:

a). Chlorsaure Salze: <sup>1)</sup>

- 1). Unterchlorigsaures Natrium  $= \text{NaClO}$ ,
- 2). Chlorigsaures Natrium  $= \text{NaClO}_2$ ,
- 3). Chlorsaures Natrium  $= \text{NaClO}_3$ ,
- 4). Ueberchlorsaures Natrium  $= \text{NaClO}_4$ .

b). Bromsaure Salze: <sup>2)</sup>

- 1). Unterbromigsaures Natrium  $= \text{NaBrO}$ ,
- 2). Bromsaures Natrium  $= \text{NaBrO}_3$ .

c). Jodsaure Salze: <sup>3)</sup>

- 1). Jodsaures Natrium  $= \text{NaJO}_3$ ,
- 2). Ueberjodsaures Natrium  $= \text{NaJO}_4$ .

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 425.

<sup>2)</sup> „ „ 426.

<sup>3)</sup> „ „ 427.

### a). Ueber die chlorsauren Natriumsalze.

1). Ueber das unterchlorigsaure Natrium oder Natriumhypochlorit.

Formel  $= \text{NaClO}$ . Molekulargewicht  $= 74,5$ .

**Frage 141.** Was ist über die Gewinnung, die Eigenschaften und über die Verwendung des unterchlorigsauren Natriums zu erwähnen?

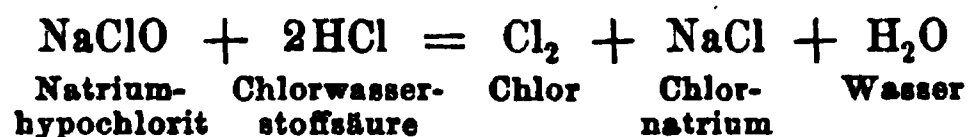
**Antwort.** Das unterchlorigsaure Natrium<sup>1)</sup> oder Natriumhypochlorit  $= \text{NaClO}$  ist, wie das entsprechende Kaliumsalz,

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 428.

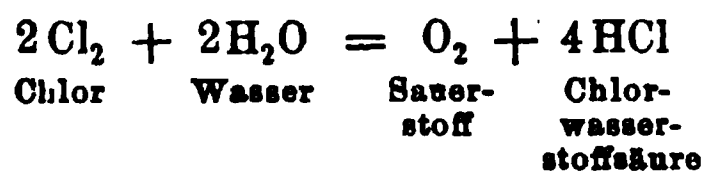
**Erkl. 428.** Das unterchlorigsaure Natrium wird vielfach noch Chlornatron genannt; so führt namentlich die durch Einleiten von gasförmigem Chlor in Sodalösung gewonnene Bleichflüssigkeit ziemlich allgemein die Bezeichnung Chlornatronlösung. Im Lateinischen heisst es: Natrium hypochlorosum, im Englischen: Hypochlorite of sodium, im Französischen: Hypochlorite de sodium und im Russischen: Chlo-ristokisloi natr.

**Erkl. 429.** Wird der käufliche Chlorkalk mit Wasser kurze Zeit gekocht, so erhält man nach dem Filtrieren eine Lösung, welche neben Calciumhypochlorit =  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  Calciumchlorid =  $\text{CaCl}_2$  enthält.

**Erkl. 430.** Die Eigenschaft der Natriumhypochloritlösungen, bei Gegenwart von Salzsäure bleichend zu wirken, beruht darauf, dass nach der Gleichung:



Chlor in reichlicher Menge entsteht, durch welches unter Freiwerden von Sauerstoff entsprechend der Gleichung:

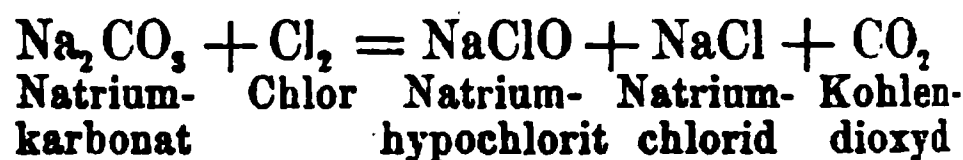
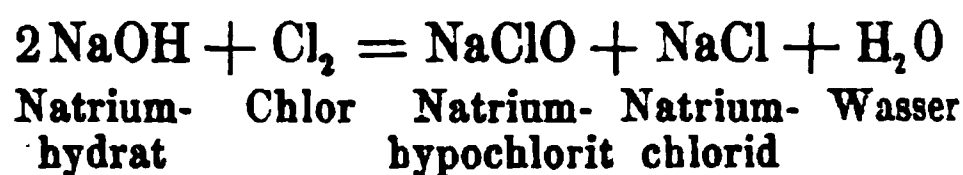


das Wasser zerlegt wird, und dass weiter durch den Sauerstoff in stat. nasc. die Farbstoffe oxydiert d. h. vernichtet werden (vergl. Bd. I, Antw. auf Frage 332, unter 6).

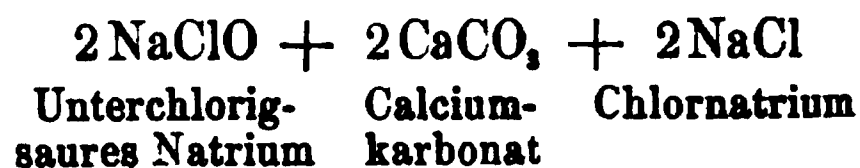
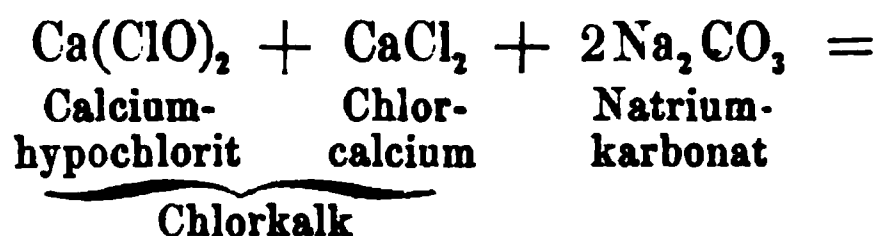
**Erkl. 431.** Wässrige Lösungen von Natriumhypochlorit finden unter der Bezeichnung: Eau de Labarraque (genannt nach dem Entdecker Labarraque) vielfache Anwendung und zwar an Stelle der teureren, sonst aber gleich wirkenden Kaliumhypochloritlösungen hauptsächlich zum Bleichen („Bleichwasser“), zur Entfernung von Flecken („Fleckwasser“), sowie in der analytischen Chemie zum Nachweis bestimmter Verbindungen oder Elemente.

nur in Lösung bekannt und bildet sich analog dem letzteren

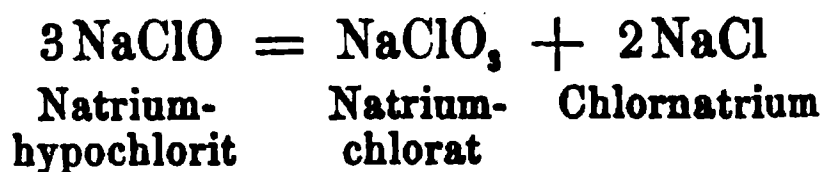
1). beim Einleiten von Chlor in eine verdünnte, kalte Lösung von Aetznatron oder Soda:



2). beim Kochen einer wässrigen Chlorkalklösung<sup>1)</sup> mit kohlensaurem Natron:

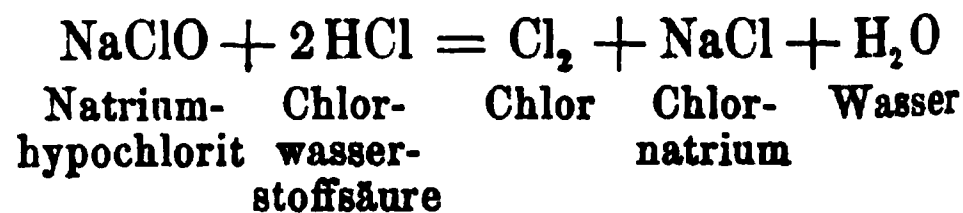


Das Natriumhypochlorit lässt sich aus seinen Lösungen nicht isolieren, weil es beim Eindampfen der letzteren in chlor-saures Natrium und Chlornatrium gemäss der Gleichung:



zerfällt.

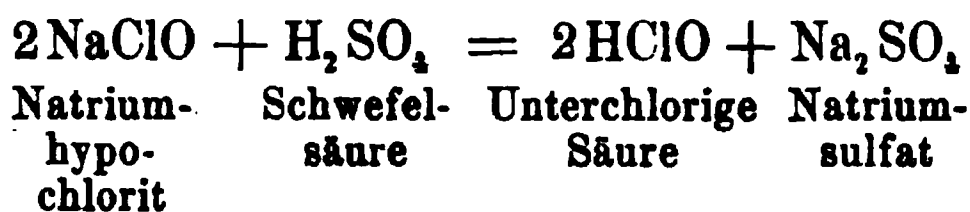
Seine wässrige Lösung riecht chlorartig, vermag viele Pflanzenfarben zu entfärben<sup>2)</sup> und zahlreiche Substanzen zu oxydieren. Gegen Säuren zeigen die Natriumhypochloritlösungen das gleiche Verhalten wie die Lösungen des entsprechenden Kaliumsalzes, d. h. von verdünnter Chlorwasserstoffsäure werden dieselben unter Chlorentwicklung gemäss der Gleichung:



und von sauerstoffhaltigen Säuren (Oxysäuren) unter Freiwerden von unterchloriger Säure im Sinne folgender Gleichung zersetzt:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 429.

<sup>2)</sup> „ „ 430.



**Erkl. 432.** In der Technik wendet man jetzt fast ausschliesslich den weit billigeren sog. Chlorkalk oder Bleichkalk an, welcher durch Einleiten von Chlor in Kalkmilch entsteht und die gleichen Wirkungen zeigt wie Eau de Javelle <sup>1)</sup> und Labarraque.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 150.

Wässerige Lösungen des Natriumhypochlorids dienen unter den verschiedensten Bezeichnungen <sup>1)</sup> (Eau de Labarraque, Bleichwasser, Fleckwasser u. s. f.) hauptsächlich zum Bleichen d. h. zur Beseitigung gewisser Farbstoffe, Schmutzflecken u. s. w. <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 431.

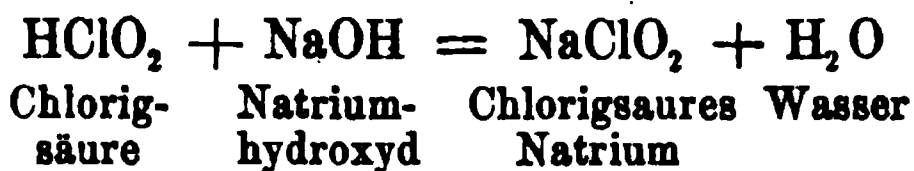
<sup>2)</sup> „ „ 432.

## 2). Ueber das chlorigsaure Natrium oder Natriumchlorit.

Formel =  $\text{NaClO}_2$ . Molekulargewicht = 90,5.

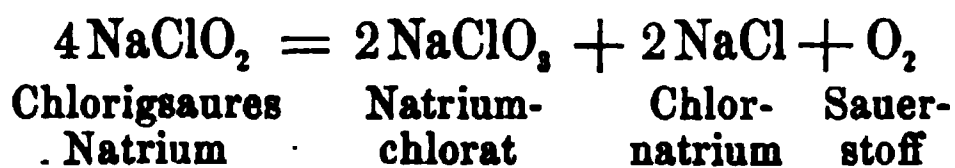
**Frage 142.** Was ist von dem Natriumchlorit bemerkenswert?

**Antwort.** Das Natriumchlorit <sup>1)</sup> oder chlorigsaure Natrium ( $\text{NaClO}_2$ ) entsteht beim Neutralisieren von Chlorigsäure mit Natronlauge gemäss der Gleichung:



**Erkl. 433.** Das Natriumchlorit oder chlorigsaure Natrium wird lateinisch: Natrium chlorosum, im Englischen: Chlorite of sodium und im Französischen: Chlorite de sodium genannt.

Wie das Kaliumsalz bleibt es beim Eindampfen der so erhaltenen Lösungen als leicht zerfliessliche Kristallmasse zurück, welche ziemlich beständig ist und erst bei 250° in chlorsaures Natrium und Chlornatrium zerfällt:



Hinsichtlich seiner Eigenschaften gleicht es dem chlorigsauren Kalium und vermag, wie dieses, auf Pflanzenfarbstoffe bleichend einzuwirken.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 433.

## 3) Ueber das chlorsaure Natrium oder Natriumchlorat.

Formel =  $\text{NaClO}_3$ . Molekulargewicht = 106,5.

**Frage 143.** Wie gewinnt man chlorsaures Natrium, welche Eigenschaften besitzt und welche Verwendung findet dasselbe?

**Antwort.** Das chlorsaure Natrium <sup>1)</sup> oder Natriumchlorat ( $\text{NaClO}_3$ ) kann ausser

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 434.

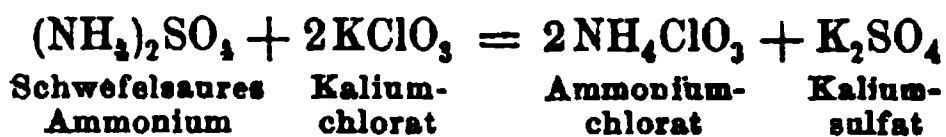
**Erkl. 434.** Das Natriumchlorat oder chlorsaure Natrium wird im Lateinischen: Natrium chloricum oder Natrium chlorinicum, im Englischen: Chlorate of soda und im Französischen: Chlorate de soude genannt.

**Erkl. 435.** Die für Kaliumchlorat angegebene Darstellungsmethode<sup>1)</sup> (Einwirkung von gasförmigem Chlor auf konzentrierte, heisse Natronhydrat- oder Sodalösung) lässt sich für die Gewinnung von chlorsaurem Natrium nur schlecht verwerten, weil die in letzterem Falle entstehenden Salze: chlorsaures Natrium und Natriumchlorid beide ziemlich gleich löslich sind und daher nur schwer von einander getrennt werden können.

<sup>1)</sup> Siehe Antw. auf Frage 56.

**Erkl. 436.** Saures weinsaures Natrium (in Lösung) gewinnt man am besten durch Auflösen von 19½ Teilen Weinsäure und 18½ Teilen kristallisiertem Natriumkarbonat in 160 Teilen Wasser. Wird die so erhaltene Lösung heiss mit 16 Teilen Kaliumchlorat vermischt, so scheidet sich beim Abkühlen das schwerlösliche zweifach weinsaure Kalium („Weinstein“) aus, während beim Eindampfen des Filtrats fast reines Natriumchlorat zurückbleibt.

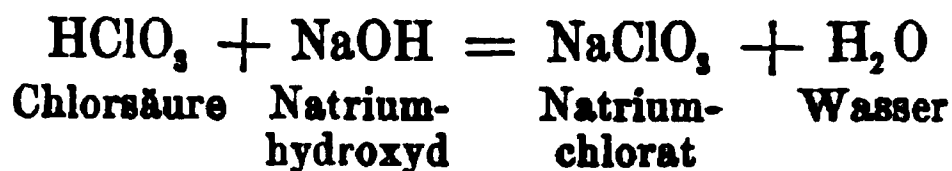
**Erkl. 437.** Das zur Darstellung von chlorsaurem Natrium erforderliche Ammoniumchlorat ( $\text{NH}_4\text{ClO}_3$ ) entsteht bei der Einwirkung von schwefelsaurem Ammonium auf Kaliumchlorat entsprechend der Gleichung:



und kann, weil in Alkohol löslich, von dem nebenher gebildeten, in Weingeist unlöslichen Kaliumsulfat leicht getrennt werden. Zu beachten ist, dass mit chlorsaurem Natrium nur in wässrigen Lösungen operiert werden darf, da es in trockenem Zustande überaus leicht explodiert.

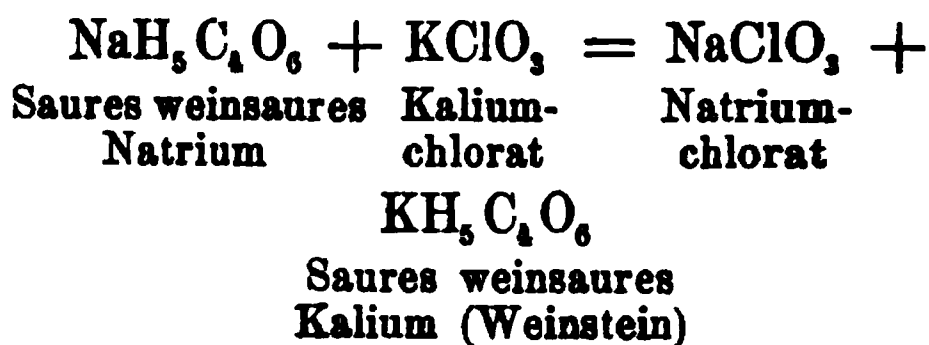
**Erkl. 438.** 100 Teile Wasser lösen bei 20° etwa 99 Teile chlorsaures Natrium, bei 100° gar 233 Teile, während von derselben Gewichtsmenge Wasser bei den gleichen Temperaturen nur 7,5 bzw. 60 Teile Kaliumchlorat gelöst werden.

1). durch Neutralisieren wässriger Chlorsäurelösung<sup>1)</sup> mittels Natriumhydroxyd:

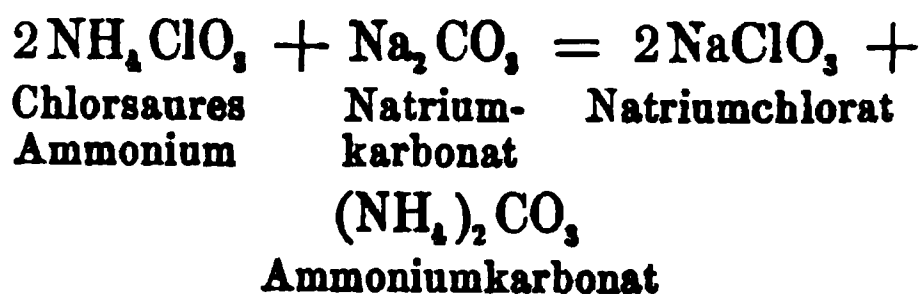


noch auf folgende Weise gewonnen werden:

2). durch Zersetzen von saurem weinsaurem Natrium<sup>2)</sup> mit chlorsaurem Kalium gemäss der Gleichung:

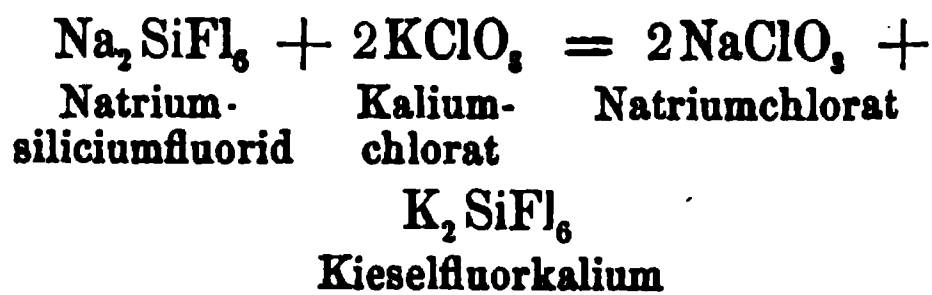


3). durch Umsetzung zwischen chlorsaurem Ammonium<sup>3)</sup> und Natriumkarbonat in wässriger Lösung:

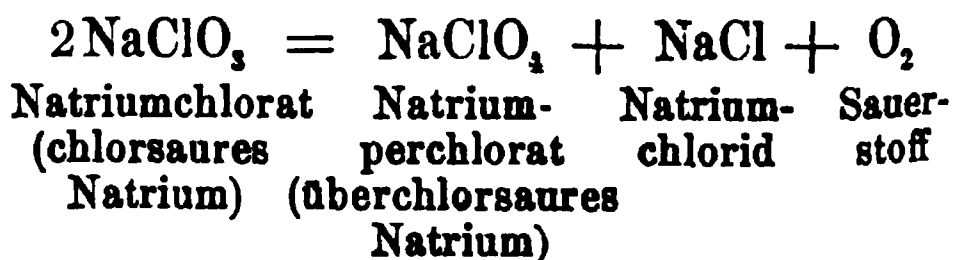


wobei Natriumchlorat und Ammoniumkarbonat entstehen.

4). beim Kochen wässriger Lösungen von Kieselfluornatrium und chlorsaurem Kalium:



Das chlorsaure Natrium kristallisiert in luftbeständigen Würfeln, welche in Wasser leicht,<sup>4)</sup> in Alkohol schwer löslich sind. Beim Erhitzen geht es unter Sauerstoffentwicklung in Natriumperchlorat und Chlornatrium über entsprechend der Gleichung:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 435.

<sup>2)</sup> „ „ 436.

<sup>3)</sup> „ „ 437.

<sup>4)</sup> „ „ 438.



**Erkl. 439.** Durch die überaus grosse Löslichkeit des chlorsauren Natriums wird seine Gewinnung sehr erschwert, so dass sich das Kaliumchlorat weit billiger herstellen lässt und daher fast ausschliesslich für technische Zwecke verwandt wird.

Es wirkt ebenso stark oxydierend wie das analoge Kaliumchlorat und besitzt auch die gleichen Eigenschaften.

Ausser in gewissen Zweigen der Färberei, wo es dem schwerer löslichen Kaliumsalze <sup>1)</sup> vorgezogen wird (z. B. zur Erzeugung von Anilinschwarz in der Kattundruckerei) findet es nur beschränkte Anwendung <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 438.

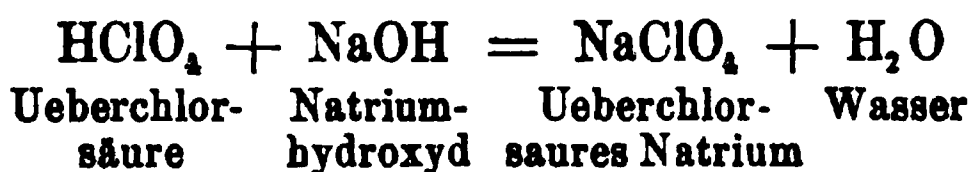
<sup>2)</sup> „ „ 439.

#### 4). Ueber das überchlorsaure Natrium oder Natriumperchlorat.

Formel =  $\text{NaClO}_4$ . Molekulargewicht = 122,5.

**Frage 144.** Was ist von dem überchlorsauren Natrium anzuführen?

**Antwort.** Das überchlorsaure Natrium <sup>1)</sup> oder Natriumperchlorat ( $\text{NaClO}_4$ ), welches durch Neutralisieren von Ueberchlorsäure mit Natriumhydrat erhalten wird:

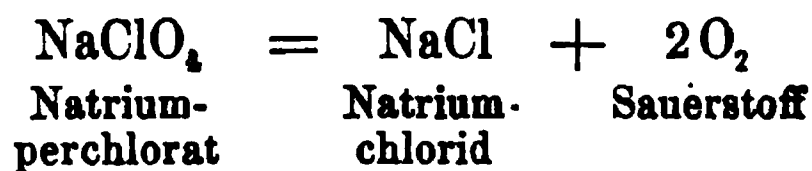


**Erkl. 440.** Für das Natriumperchlorat existieren noch verschiedene ältere Bezeichnungen, wie überchlorhydrosaures Natron, Natriumhydroperchlorat u. s. w. Im Lateinischen wird es: Natrium hyperchloricum, hyperchloratum oder perchloratum genannt.

kristallisiert in äusserst hygroskopischen Blättchen oder Rhomboedern, welche in Wasser und Weingeist leicht <sup>2)</sup> löslich sind.

**Erkl. 441.** Auch das Natriumperchlorat ist in Wasser weit löslicher als das Kaliumsalz.

Von Salzsäure wird es nicht zersetzt, zerfällt aber beim Erhitzen, wie das Kaliumperchlorat, leicht in Natriumchlorid und Sauerstoff gemäss der Gleichung:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 440.

<sup>2)</sup> „ „ 441.

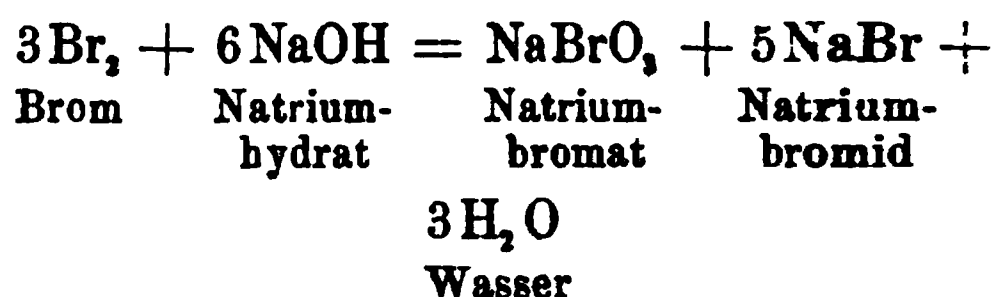
#### b). Ueber die bromsauren Natriumsalze.

**Frage 145.** Was ist von den bromsauren Natriumsalzen anzuführen?

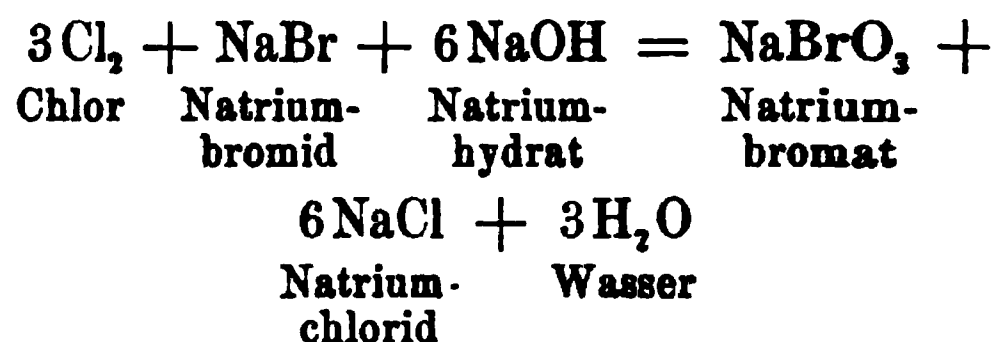
**Antwort.** 1). Das unterbromigsaure Natrium oder Natriumhypobromit =  $\text{NaBrO}$  ist nur in Lösung bekannt und entspricht hinsichtlich seiner Darstellung und Eigenschaften der analogen Kaliumverbindung.

2). Das bromsaure Natrium oder Natriumbromat =  $\text{NaBrO}_3$  entsteht, wie das Kaliumbromat,

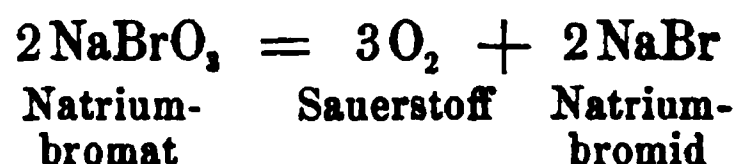
1). durch Einwirkung von Brom auf Natronlauge:



2). beim Einleiten von Chlor in eine warme Lösung von Natriumbromid und Natriumhydrat:



Es kristallisiert aus seinen wässrigen Lösungen bei Temperaturen über 4° in wasserfreien, kleinen, regulären Tetraedern, bei niedrigeren Temperaturen in langen, wasserhaltigen, an der Luft verwitternden Nadeln, welche in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Beim Erhitzen schmilzt es, indem allmählich Sauerstoff entweicht und Natriumbromid zurückbleibt:



### c). Ueber die jodsauren Natriumsalze.

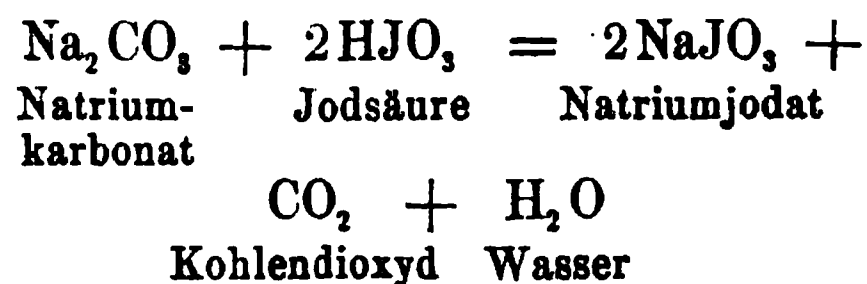
**Frage 146.** Was ist über die jodsauren Natriumsalze anzuführen?

**Erkl. 442.** 100 Teile Wasser lösen bei 15° nur 7,25 Teile jodsaures Natrium.

**Erkl. 443.** Scheidet sich das jodsaure Natrium aus seinen Lösungen zwischen 40 und 50° aus, so bildet es seideglänzende Nadelbüschel von der Formel  $\text{NaJO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Werden letztere nebst der Lösung, woraus sie sich abgeschieden haben, mehrere Tage bei 24–28° stehen gelassen, so gehen dieselben in lange, glänzende Prismen von der Zusammensetzung:  $\text{NaJO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  über. Ein Salz mit 3 Molekulan Wasser =  $\text{NaJO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  fällt aus verdünnten Lösungen beim Abkühlenlassen auf 20° aus, und mit 5 Molekulan Kristallwasser kristallisiert es aus konzentrierten Lösungen beim raschen Abkühlen auf 0°.

**Antwort.** Unterjodigsaures Natrium oder Natriumhypoiodit ( $\text{NaJO}$ ) und jodigsaures Natrium oder Natriumjodit ( $\text{NaJO}_2$ ) sind mit Sicherheit nicht bekannt.

Das jodsaure Natrium oder Natriumjodat =  $\text{NaJO}_3$ , welches am einfachsten durch Einwirkung von Natriumkarbonatlösung auf wässrige Jodsäure nach der Gleichung:



erhalten wird, hinterbleibt beim Ein-


**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

**Bemerkt sei hier nur:**

- 1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.**
- 2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.**
- 3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.**
- 4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem Abonnementspreise von 25 Pfg. pro Heft.**
- 5). Die Reihenfolge der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.**
- 6). Das Werk enthält Alles, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.**
- 7). Das Werk ist ein praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch für Lehrer und Examinatoren, das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch für Fachleute und Techniker jeder Art.**
- 8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.**

---

 **Das vollständige**

## **Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte**

**kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.**

---

**Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.**



886. Heft.

Preis  
des Heftes

35 Pf.

Chemie  
und chemische Technologie.

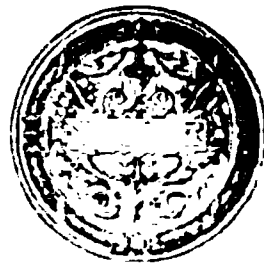
Zweiter Band.

Forts. v. Heft 765. — Seite 145—160.



MAY 7 1891

Vollständig gelöste



# Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —  
mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten  
erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Straßen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung  
der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse  
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

## Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Zweiter Band.

Fortsetzung von Heft 765. — Seite 145—160.

Inhalt:

Ueber die Verbind. des Natriums mit den Halogenen u. Sauerstoff. — Ueber die Verbind. des Natriums mit Schwefel, die sog. Natriumsulfide. — Ueber die Verbind. des Natriums mit Schwefel u. Wasserstoff, über das Natriumsulphydrat oder Schwefelwasserstoffnatrium. — Ueber die Verbind. des Natriums mit Schwefel und Sauerstoff, über die Salze der verschiedenen Schwefelsäuren. — Ueber die Natriumsalze der Phosphorsäuren, die Natriumphosphate.

Stuttgart 1891.

Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann  
durch jede Buchhandlung bezogen werden.

# PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25 S. pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen, etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teiles der mathematischen Disziplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit übrig bleibt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehabten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schul-Unterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapitale lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

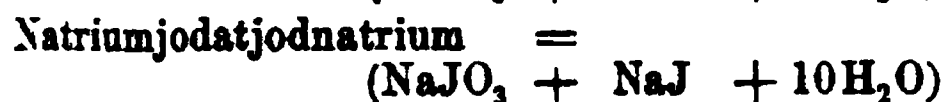
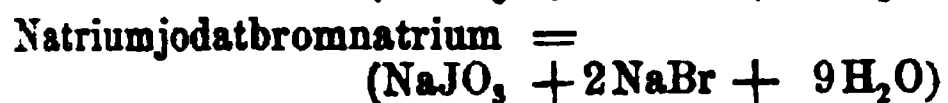
Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

**Stuttgart.**

**Die Verlagshandlung.**



**Erkl. 444.** Hervorzuheben ist, dass das jodsaure Natrium mit verschiedenen Haloidsalzen gut kristallisierende Doppelverbindungen zu liefern vermag, z. B.



Ähnliche Doppelverbindungen sind auch vom Natriumchlorat und -bromat bekannt.

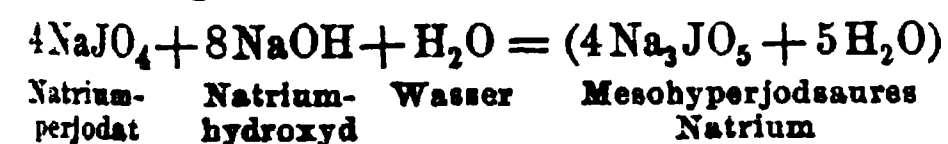
**Erkl. 445.** Für das Natriumperjodat existieren auch noch die folgenden Bezeichnungen: Metahyperjodsaures Natrium und Natriummetahyperjodat.

**Erkl. 446.** Das dimesohyperjodsaure Natrium =  $\text{Na}_4\text{J}_2\text{O}_9 + 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht am einfachsten durch Zusatz von Natronlauge zu einer Lösung von metahyperjodsaurem Natrium entsprechend der Gleichung:



Es bildet in Wasser fast unlösliche Kristalle, welche ihr Kristallwasser fest gebunden enthalten.

**Erkl. 447.** Ausser obigem dimesohyperjodsauren Natrium existiert noch das mesohyperjodsaure Natriumsalz von der Formel  $4\text{Na}_3\text{JO}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Dasselbe wird beim Eintragen des metajodsauren Natriums in heisse Natronlauge entsprechend der Gleichung:



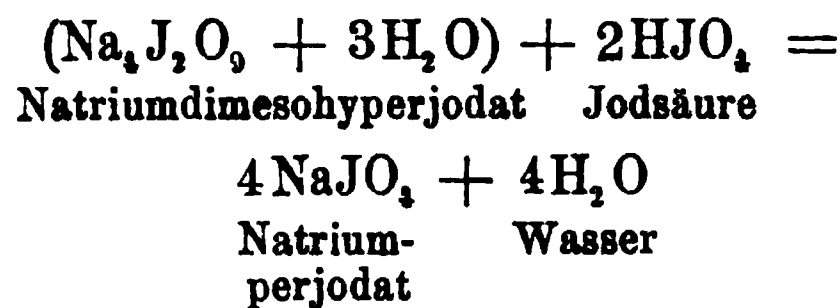
erhalten und bildet kleine, sechsseitige Tafeln, welche ihr Wasser erst bei höherer Temperatur verlieren und an der Luft begierig Kohlendioxyd absorbieren.

**Erkl. 448.** Das dimesohyperjodsaure und mesohyperjodsaure Natrium leiten sich von den sog. Polyhyperjodsauren<sup>1)</sup> ab.

<sup>1)</sup> Siehe Bd. I. Erkl. 1263.

dampfen seiner wässrigen Lösungen als schwerlösliche<sup>1)</sup> Kristallmasse mit einem nach der jeweiligen Temperatur wechselnden<sup>2)</sup> Wassergehalte. Diese wasserhaltigen Salze verlieren ihr Wasser bis auf 1 Molekul, welches fester gebunden ist als die übrigen, schon bei der Aufbewahrung im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur; das letzte Molekul entweicht erst beim Erhitzen auf 150°. Höher erhitzt schmilzt das jodsaure Natrium, wobei Sauerstoff und Jod entweichen, während Jodnatrium neben Natriumhydrat zurückbleibt. Mit Halogenwasserstoffsäuren bildet das jodsaure Natrium verschiedene Doppelverbindungen.<sup>3)</sup>

Das überjodsaure Natrium<sup>4)</sup> oder Natriumperjodat =  $\text{NaJO}_4$  wird beim langsamen Kristallisierenlassen einer wässrigen Lösung von dimesohyperjodsaurem Natrium<sup>5)</sup> ( $\text{Na}_4\text{J}_2\text{O}_9 + 3\text{H}_2\text{O}$ ) in Ueberjodsäure gemäss der Gleichung:

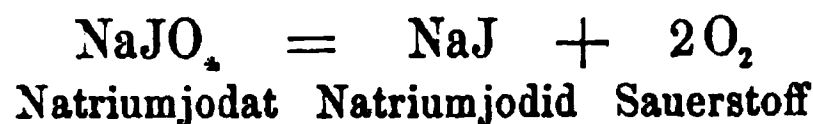


erhalten.

Es bildet, nach obiger Methode gewonnen, farblose, luftbeständige, wasserfreie, in Wasser leicht lösliche, quadratische Kristalle, welche sauer reagieren und bei 300° unter Sauerstoffabgabe in jodsaures Salz übergehen:



Bei stärkerem Erhitzen verwandelt es sich in Jodnatrium, während der gesamte Sauerstoff entweicht:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 442.

<sup>2)</sup> „ „ 443.

<sup>3)</sup> „ „ 444.

<sup>4)</sup> „ „ 445.

<sup>5)</sup> Siehe die Erklärungen 446, 447 u. 448.

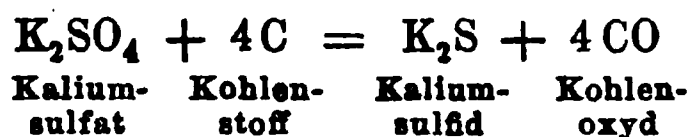
## 29). Ueber die Verbindungen des Natriums mit Schwefel, die sogenannten Natriumsulfide.

**Frage 147.** Was ist über die Darstellung und über die Eigenschaften der Natriumsulfide zu erwähnen?

**Erkl. 449.** Natrium vereinigt sich mit Schwefel schon bei gewöhnlicher Temperatur, beim Erwärmen unter Feuererscheinung. Hierbei entstehen je nach den angewandten Mengen fünf verschiedene Produkte. Die so erhaltenen Verbindungen entsprechen völlig denen des Kaliums, lösen sich, wie diese, leicht in Wasser und — wenigstens die schwefelreicheren — auch in Alkohol mit gelber oder brauner Farbe (nur das Einfachschwefelnatrium =  $\text{Na}_2\text{S}$  löst sich farblos). Sie sämtlich werden in fester Form und in ihren Lösungen von Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung zerlegt, wobei gleichzeitig aus den mehr als ein Atom Schwefel enthaltenden Sulfiden sich ein Teil des Schwefels in freier Form abscheidet.

Auch mit metallischem Selen vermag sich das Natrium zu vereinigen. Von diesen Natriumselenverbindungen ist nur das Natriumselenid oder Selennatrium =  $\text{Na}_2\text{Se}$  näher untersucht, welches lange, breite Kristalle bildet, die sich an der Luft infolge von Selenausscheidung überaus leicht rot färben.

**Erkl. 450.** Die Ueberführung des schwefelsauren Natriums in Natriumsulfid durch Glühen mit Kohle erfolgt leichter als die analoge Zersetzung des Kaliumsulfats und findet unter Kohlendioxydentwicklung statt, während Kohle von Kaliumsulfat bei Glühtemperatur in Kohlenoxyd verwandelt wird:



Das auf diese Weise erhaltene Natriumsulfid ist sehr fein verteilt und besitzt in dieser Form pyrophorische Eigenschaften (s. Erkl. 175).

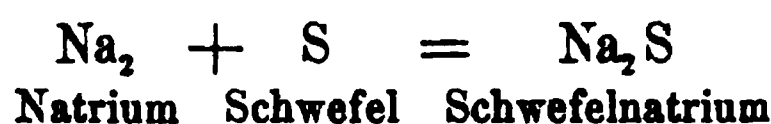
**Erkl. 451.** Ausser dem wasserfreien Natriumsulfid sind noch verschiedene Hydrate bekannt, von denen dasjenige mit sechs Molekulan Wasser ( $\text{Na}_2\text{S} + 6\text{H}_2\text{O}$ ) am wichtigsten ist. Es scheidet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in konz. Natronlauge in farblosen, rhombischen Nadeln aus, welche beim Umkristallisieren aus Alkohol unter Wasseraufnahme in das Hydrat ( $\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$ ) übergehen.

**Antwort.** Analog dem Kalium vermag das Natrium mit Schwefel sich in fünf Verhältnissen zu den folgenden Verbindungen zu vereinigen:

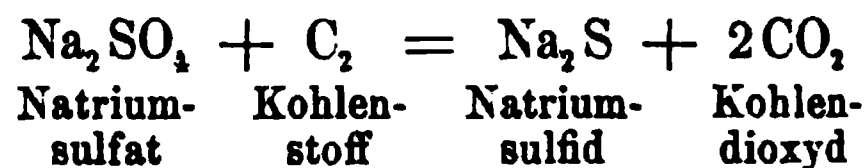
- 1). Einfachschwefelnatrium =  $\text{Na}_2\text{S}$
- 2). Zweifach                    „        =  $\text{Na}_2\text{S}_2$
- 3). Dreifach                    „        =  $\text{Na}_2\text{S}_3$
- 4). Vierfach                    „        =  $\text{Na}_2\text{S}_4$
- 5). Fünffach                    „        =  $\text{Na}_2\text{S}_5$

1). Das Einfachschwefelnatrium oder Natriumsulfid =  $\text{Na}_2\text{S}$  bildet sich

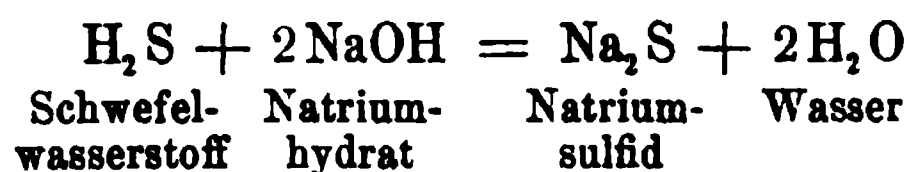
a). beim Erwärmen von Natrium mit Schwefel: <sup>1)</sup>



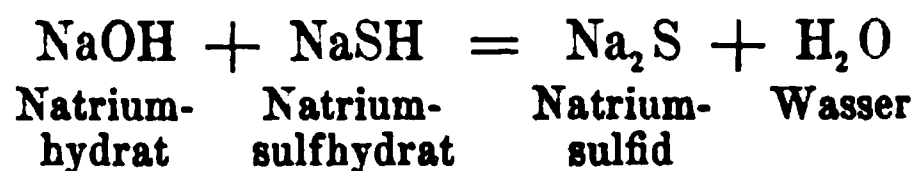
b). bei der Reduktion von Natriumsulfat (Glaubersalz) mittels Kohle <sup>2)</sup> nach der Gleichung:



c). durch Ueberleiten von Schwefelwasserstoff über Aetznatron, wobei folgende Umsetzung stattfindet:



d). als wässrige Lösung beim Vermischen von Natronlauge mit Natriumsulfhydrat gemäss der Gleichung:



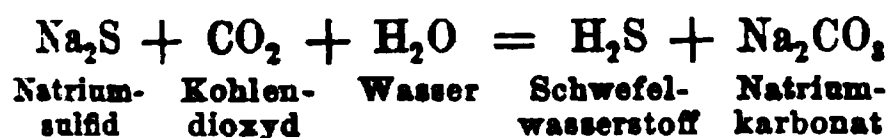
Das feste Natriumsulfid bildet in wasserfreiem <sup>3)</sup> Zustande eine fleischrote, amorphe Masse, welche sehr zerfliesslich, in Wasser leicht löslich, in Alkohol un-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 449.

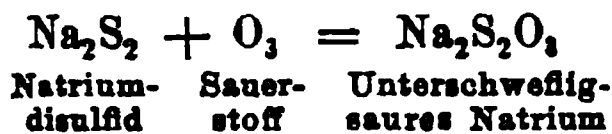
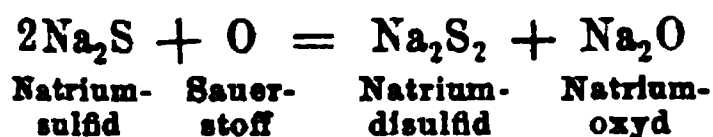
<sup>2)</sup> „ „ 450.

<sup>3)</sup> „ „ 451.

**Erkl. 452.** Selbst Kohlensäuregas vermag aus dem Natriumsulfid Schwefelwasserstoff abzuscheiden unter gleichzeitiger Bildung von Natriumkarbonat:



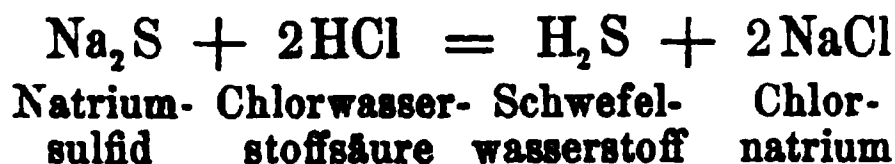
**Erkl. 453.** Die Oxydation des (natronhaltigen) Natriumsulfids verläuft nach den Gleichungen:



**Erkl. 454.** Das Natriumsulfid findet in verschiedenen Gewerben technische Verwendung, so namentlich in der Gerberei und zur Darstellung des als Malerfarbe benutzten Zinksulfids.

löslich ist. Mit Schwefel vermag es sich unter Aufnahme von 1—4 Atomen zu Polysulfiden zu vereinigen, und mit den Sulfiden einiger Metalloide verbindet es sich zu Salzen der sog. Thiosäuren.

Von Säuren<sup>1)</sup> wird es entsprechend der Gleichung:



unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff und Bildung des betreffenden Natriumsalzes zerlegt. An trockener Luft oxydiert<sup>2)</sup> sich dasselbe nur langsam, verwandelt sich aber, falls Spuren von Aetznatron zugegen sind, äusserst leicht in Natriumdisulfid und unterschwefligsaures Natrium.

Seine wässerigen Lösungen sind farblos, besitzen alkalische Reaktion und nehmen, namentlich beim Erwärmen, unter Dunkelfärbung mehr Schwefel auf, indem Polysulfide entstehen. Von Säuren werden auch die Lösungen des Einfachschwefelnatriums unter Schwefelwasserstoffentwicklung zerlegt, und beim Stehen an der Luft zersetzen sich dieselben, indem schliesslich unterschwefligsaures Salz entsteht.

2). Das **Zweifachschwefelnatrium** oder **Natriumdisulfid**  $= \text{Na}_2\text{S}_2$ , welches beim Erhitzen des Monosulfids in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Schwefel nach der Gleichung:

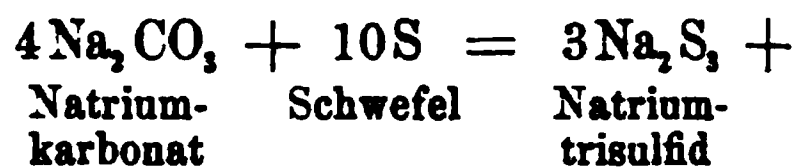


erhalten wird, kristallisiert mit drei Molekulan Wasser in schwefelgelben Nadeln, die bei 100° unter Verlust des gesamten Wassers schmelzen.

3). **Natriumtrisulfid** oder **Dreifachschwefelnatrium**  $= \text{Na}_2\text{S}_3$ , wird neben schwefelsaurem Natrium:

a). beim Glühen von Natriumkarbonat mit überschüssigem Schwefel im Kohlendioxydstrome gemäss der Gleichung:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 452.  
<sup>2)</sup> „ „ 453.  
<sup>3)</sup> „ „ 454.



gewonnen. Es entsteht ferner:

b). beim Auflösen der theoretischen Menge Schwefel in einer alkoholischen Auflösung von Monosulfid:



Nach a). dargestellt ist es eine wasserfreie dunkle Masse, welche nicht weiter untersucht worden ist, während im anderen Falle das Hydrat  $= \text{Na}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$  in goldgelben Kristallen erhalten wird, welche bei  $100^\circ$  schmelzen und bei dieser Temperatur zwei Moleküle Wasser verlieren.

4). Das Vierfachschwefelnatrium<sup>1)</sup> oder Natriumtetrasulfid  $= \text{Na}_2\text{S}_4$  fällt auf Zusatz von Alkohol zu einer kalten, konzentrierten Pentasulfidlösung in hellgelben, glänzenden Blättchen aus von der Formel  $\text{Na}_2\text{S}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Dieselben sind sehr zerfliesslich, in Wasser leicht löslich und schmelzen bei  $25^\circ$ .

5). Natriumpentasulfid oder Fünffachschwefelnatrium<sup>2)</sup>  $= \text{Na}_2\text{S}_5$  entsteht durch Kochen von Einfachschwefelnatrium in wässriger Lösung mit Schwefel entsprechend der Gleichung:



Das Natriumpentasulfid bildet nierenförmige, dunkle, nicht genauer untersuchte Massen.

**Erkl. 455.** Das Natriumtetrasulfid soll neben dem Natriumsulfat in der Natriumschwefelleber enthalten sein.

**Erkl. 456.** Zur Gewinnung von Fünffachschwefelnatrium dampft man das Einwirkungsprodukt von 4 Atomen Schwefel auf 1 Molekül Natriummonosulfid bis auf ein kleines Volumen ein, fällt aus letzterem mit Alkohol Tetrasulfid und lässt alsdann das Filtrat im Vakuum bei starker Kälte verdunsten, wobei langsam Pentasulfid ausfällt.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 455.

<sup>2)</sup> „ „ 456.

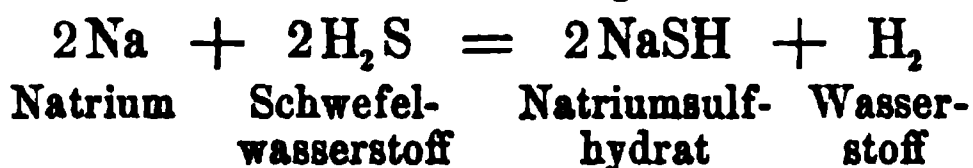
### 30). Ueber die Verbindung des Natriums mit Schwefel und Wasserstoff, über das Natriumsulfhydrat oder Schwefelwasserstoffnatrium.

Formel = NaSH. Molekulargewicht = 56.

**Frage 148.** Was ist über die aus Natrium, Schwefel und Wasserstoff bestehende Verbindung anzuführen?

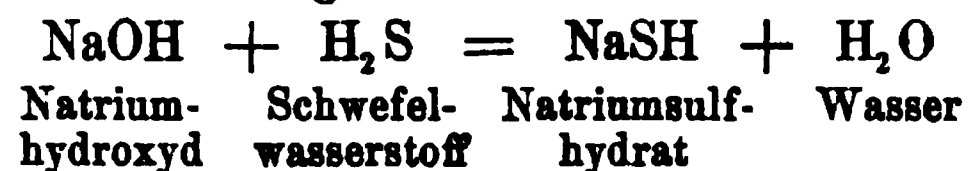
**Antwort.** Das Natriumsulfhydrat <sup>1)</sup>, Natriumhydrosulfid oder Schwefelwasserstoffnatrium = NaSH bildet sich

1). beim Erhitzen von metallischem Natrium im Schwefelwasserstoffstrome, wobei nach der Gleichung:



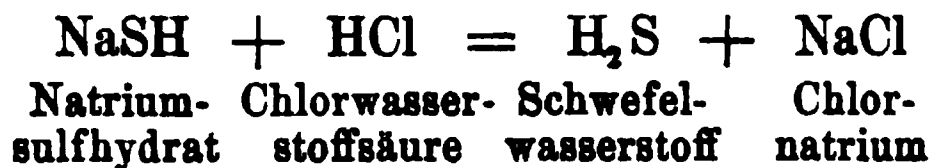
unter Wasserstoffentwicklung festes Natriumsulfhydrat entsteht,

2). durch Sättigen von Natronlauge mit Schwefelwasserstoffgas entsprechend der Gleichung:

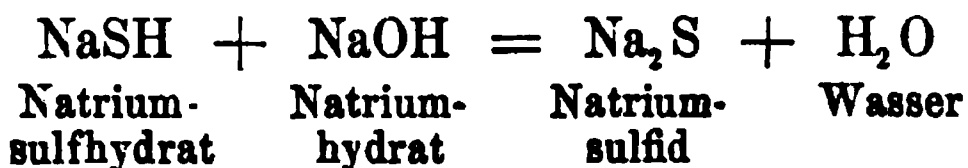


In reiner Form ist das feste Schwefelwasserstoffnatrium <sup>2)</sup> noch nicht isoliert, demselben war stets Aetznatron beigemengt.

Die nach 2). gewonnene Lösung des Natriumsulfhydrats besitzt alkalische Reaktion und bitteren Geschmack, zersetzt sich beim Stehen an der Luft langsam unter Schwefelwasserstoffentwicklung (schneller beim Kochen) <sup>3)</sup>; bei der Behandlung mit Säuren bildet sich unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff nach der Gleichung:



das Natriumsalz der angewandten Säure. Auf Zusatz von Natronlauge zu einer Lösung von Schwefelwasserstoffnatrium entsteht im Sinne folgender Gleichung:



eine Auflösung von Einfachschwefelnatrium.

**Erkl. 457.** Die Natriumschwefelleber, welche unter der Bezeichnung: Schwefelnatrium (Natrium sulfuratum) gebraucht wird, wird analog der Kaliumschwefelleber durch Glühen von Natriumkarbonat mit Schwefel als eine leberbraune, zerfliessliche, in Wasser leicht lösliche Masse gewonnen, welche neben Vierfachschwefelnatrium Natriumsulfat zu enthalten scheint. In ihren Eigenschaften gleicht sie genau der Kaliumschwefelleber, ist aber nicht so eingehend untersucht wie diese, und findet auch nur beschränkte Anwendung.

Auch durch Kochen von Aetznatronlauge mit Schwefel lässt sich eine wässrige Schwefelleberlösung leicht darstellen. (Siehe Seite 65.)

**Erkl. 458.** Auch das Natriumsulfhydrat muss als Salz des Schwefelwasserstoffs, welcher die Eigenschaften einer schwachen Säure besitzt, betrachtet werden. (Siehe Erkl. 195.)

**Erkl. 459.** Werden wässrige Natriumsulfhydratlösungen gekocht, so entweicht die Hälfte des darin enthaltenen Schwefels als Schwefelwasserstoff, indem gemäss der Gleichung:



eine Auflösung von Natriummonosulfid zurückbleibt.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 457.

<sup>2)</sup> „ „ 458.

<sup>3)</sup> „ „ 459.

### 31). Ueber die Verbindungen des Natriums mit Schwefel und Sauerstoff, über die Salze der verschiedenen Schwefelsäuren.

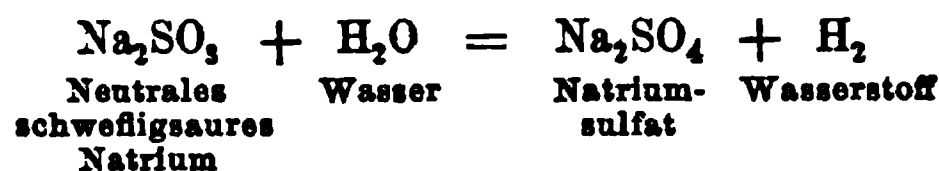
**Frage 149.** Was ist über die wichtigeren Natriumsalze der verschiedenen Schwefelsäuren anzuführen?

**Erkl. 460.** Die Natriumsalze der Schwefelsäuren gleichen in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften bis auf geringe Unterschiede den analogen Kaliumverbindungen.

**Erkl. 460 a.** Das neutrale, schwefligsaure Natrium wird lateinisch = Natrium sulfurosum, englisch = Sulphite of soda, französisch = Sulfite de soude genannt.

**Erkl. 461.** Beim Aufbewahren des kristallisierten neutralen schwefligsauren Natriums an der Luft erleidet dasselbe gleichzeitig Wasserverlust (Verwitterung) und Oxydation zu Natriumsulfat.

**Erkl. 462.** Auf der leichten Oxydierbarkeit des neutralen schwefligsauren Natriums, selbst in wässriger Lösung, beruht seine Verwendung in den Laboratorien als Reduktionsmittel. Entsprechend der Gleichung:



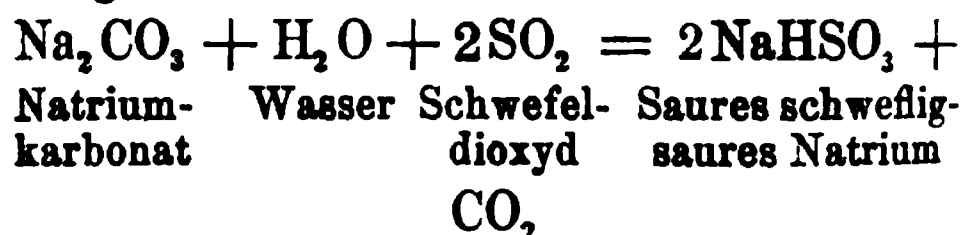
wird es in wässriger Lösung langsam in neutrales Sulfat verwandelt, wobei der aus dem Wasser frei gewordene Wasserstoff reduzierende Wirkungen auszuüben vermag.

**Erkl. 463.** Wässrige Lösungen des Natriumsulfits ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) besitzen schwach alkalische Reaktion.

**Antwort.** Von den Natriumsalzen der Schwefelsäuren <sup>1)</sup> haben die folgenden mehr oder weniger grosse Wichtigkeit:

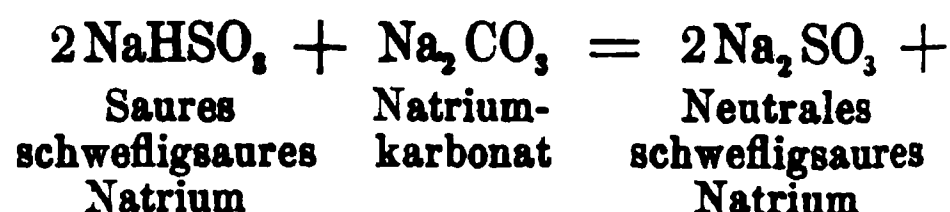
- 1).  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  = neutrales schwefligsaures Natrium.
- 2).  $\text{NaHSO}_3$  = saures schwefligsaures Natrium.
- 3).  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  = schwefelsaures „
- 4).  $\text{NaHSO}_4$  = saures schwefelsaures „
- 5).  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  = pyroschwefelsaures „
- 6).  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  = unterschwefligsaures „
- 7).  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  = dithionsaures „
- 8).  $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$  = trithionsaures „
- 9).  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$  = tetrathionsaures „

1). Das neutrale schwefligsaure Natrium, normale Natriumsulfit oder Binnatriumsulfit <sup>2)</sup> =  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  entsteht aus einer mit Schwefligsäure gesättigten Lösung von kohlensaurem Natrium:



Kohlendioxyd

auf weiteren Zusatz einer gleichen Menge von Natriumkarbonat:



Kohlendioxyd Wasser

Aus Lösungen scheidet sich in der Kälte das neutrale schwefligsaure Natrium in wasserhaltigen, monoklinen, an der Luft nicht beständigen <sup>3)</sup> Prismen von der Zusammensetzung =  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  aus. In Wasser ist das Natriumsulfit leicht <sup>4)</sup>, in Alkohol schwer löslich. Beim Erhitzen auf  $150^\circ$  verliert es sein Kristallwasser und wird undurchsichtig; höher erhitzt schmilzt es, indem es sich entsprechend der Gleichung:

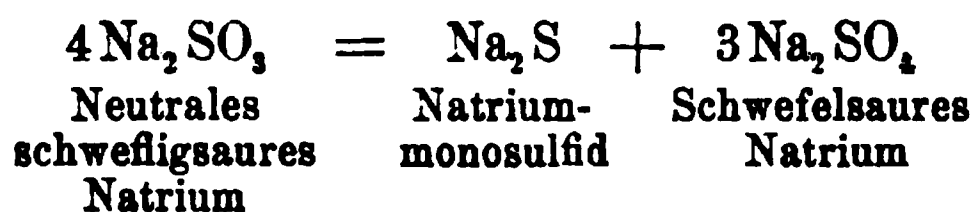
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 460.

<sup>2)</sup> „ „ 460 a.

<sup>3)</sup> Siehe die Erklärungen 461 u. 462.

<sup>4)</sup> Siehe Erkl. 463.





in Natriummonosulfid und Natriumsulfat verwandelt.

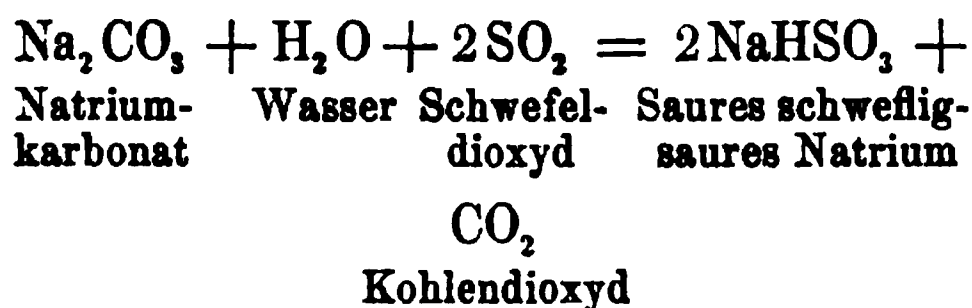
**Erkl. 464.** Das neutrale schwefligsaure Natrium dient zuweilen an Stelle des Natriumhyposulfits (vergl. dieses) als Antichlor zur Beseitigung des Chlorgeruches. Auch konservierende Wirkungen besitzt es und wird daher häufig benutzt, um namentlich Zuckersäfte, Weine und dergleichen haltbar zu machen. In dem chemischen Laboratorium bildet es ein sehr geschätztes Reduktionsmittel.

Wasserfrei erhält man das neutrale schwefligsaure Natrium beim Erhitzen einer kalt gesättigten Lösung des wasserhaltigen Salzes, und zwar in Form eines weissen Pulvers, welches die gleichen Eigenschaften wie dieses besitzt.

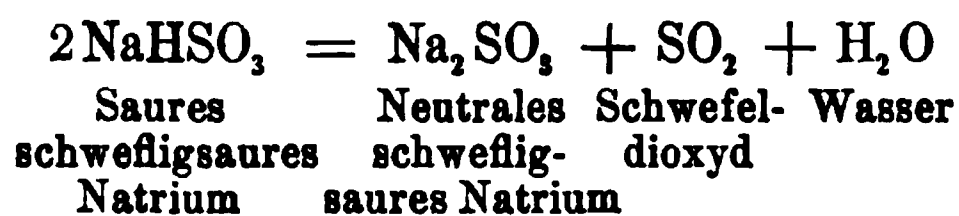
Das schwefligsaure Natrium findet Anwendung <sup>1)</sup> als Antichlor, als Konservierungsmittel und in den Laboratorien als Reduktionsmittel.

**Erkl. 465.** Für das saure schwefligsaure Natrium existieren auch noch die folgenden Bezeichnungen: halbgesättigtes schwefligsaures Natrium, zweifach schwefligsaures Natrium und Natriumbisulfid. In der Technik, wo es als „Antichlor“ zum Bleichen von Wolle, zum Konservieren von Eidotter für die Zwecke der Weissgerberei etc. benutzt wird, ist es unter dem Namen „Leukogen“ <sup>1)</sup> bekannt. Lateinisch heisst es = Natrium bisulfurosum, englisch = Bisulfite of soda, französisch = Bisulfite de soude.

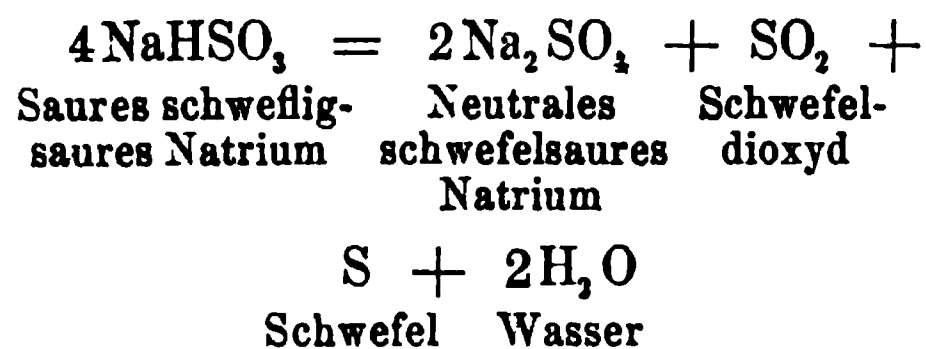
2). Das saure schwefligsaure Natrium <sup>2)</sup>, primäre schwefligsaure Natrium, Mononatriumsulfid oder Natriumhydrosulfid =  $\text{NaHSO}_3$ , entsteht auf einfache Weise durch Sättigen von Soda-lösung mittels Schwefeldioxyds:



Dasselbe bildet trübe, sauer reagierende und sehr unbeständige <sup>3)</sup> Kristalle, welche sich an der Luft unter Entwicklung von Schwefeldioxyd in neutrales Salz gemäss der Gleichung:



verwandeln und beim Erhitzen unter Abscheidung von Schwefel und Schwefeldioxyd in neutrales Sulfat übergehen:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 464.

<sup>2)</sup> „ „ 465.

<sup>3)</sup> „ „ 466.

<sup>1)</sup> Siehe Band I, Seite 535. Erkl. 1458.

**Erkl. 466.** Die leichte Zersetzlichkeit des sauren schwefligsauren Natriums kann durch folgendes Experiment erläutert werden: Man leitet durch die wässrige Lösung desselben den Strom irgend eines ganz indifferenten Gases z. B. Wasserstoff und wird beobachten, dass sehr viel Schwefeldioxyd auf diese Weise ausgetrieben wird.

**Erkl. 467.** Das neutrale Natriumsulfat ist zuerst im Jahre 1658 von *Glauber* bei der Bereitung von Salzsäure aus Kochsalz und Schwefelsäure erhalten worden. Derselbe empfahl dasselbe bereits für äusseren und inneren Gebrauch und nannte es wegen seiner heilsamen Wirkungen: *Sal mirabile* (vom lat. *sal* = Salz und *mirabilis* = wunderbar, also Wundersalz). In späterer Zeit wurde dasselbe allgemein als *sal mirabile Glauberi* oder *Glaubersalz* und *Soda vitriolata* bezeichnet. Wissenschaftlich heisst es: *Natrium sulfuricum cristallisatum* und von den Technikern wird es kurzweg „Sulfat“ genannt.

In fremden Sprachen heisst es: englisch = *Sulfate of soda*, *Glaubers salt*; französisch = *Sulfate de soude*, *Sel de Glauber*, *Sel admirable ou cathartique de Glauber*; chinesisch = *Yuen-min-fen*; holländisch = *Glauber zout*; indisch = *Kbar numuk*; italienisch = *Sal glauberiano*; russisch = *Sernokisloi natr* und schwedisch = *Svafvelsyrad Natron*.

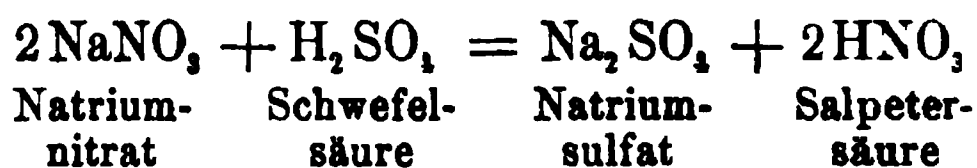
**Erkl. 468.** In der Natur findet sich das Natriumsulfat in gewissen Seen Russlands, in verschiedenen Mineralwässern (z. B. denen von Karlsbad und Marienbad), ferner in zahlreichen sogenannten Salzgebirgen (Spanien), entweder allein oder in Gemeinschaft mit Gyps, Magnesiumsulfat u. s. w.

**Erkl. 469.** Die Ueberführung des Kochsalzes in Sulfat mittels schwefelsauren Magnesiums, welche nur bei unter 0° liegenden Temperaturen stattfindet, wird in Stassfurt im grossen Massstabe ausgeführt und zwar im Anschluss an die Gewinnung des Chlorkaliums. Nachdem dieses (vergl. Antw. auf Frage 49) dem Abraumsalze entzogen ist, hinterbleibt ein hauptsächlich aus Kochsalz und Kieserit bestehender Rückstand, welcher durch wiederholtes Auslaugen eine an beiden Salzen reiche Lösung liefert. Letztere wird in grossen, hölzernen Kühlschiffen der Winterkälte ausgesetzt, wodurch die Umsetzung des Chlornatriums zu schwefelsaurem Natrium — meist genügt schon eine einzige Nacht — bewirkt wird.

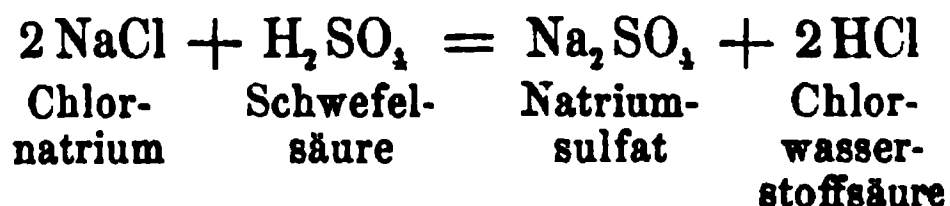
In ähnlicher Weise wird auch aus der nach dem Auskristallisieren des Steinsalzes hinterbleibenden Mutterlauge des Meerwassers bei niedriger Temperatur Glaubersalz gewonnen.

**Erkl. 470.** Zur Reinigung wird das rohe Natriumsulfat in Wasser von etwa 30° gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Natriumsulfat fast rein in grossen Kristallen aus, welche unter der Bezeichnung „raffiniert“ in den Handel gebracht werden.

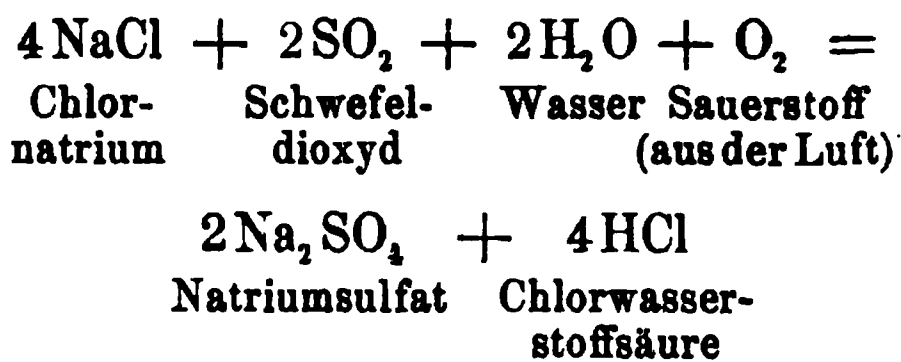
3). Das schwefelsaure Natrium <sup>1)</sup>, neutrale oder gesättigte Natriumsulfat, Dinatriumsulfat =  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , findet sich sehr verbreitet in der Natur <sup>2)</sup>. Ferner entsteht dasselbe als Nebenprodukt bei zahlreichen chemischen Prozessen der Technik, z. B. bei der Darstellung der Salpetersäure aus Natriumnitrat und Schwefelsäure, welche letztere unter bestimmten Verhältnissen in folgender Weise zur Umsetzung gebracht werden können:



Als Zwischenprodukt wird es in gewaltigen Mengen in der Sodatechnik fabriziert, entweder durch Erhitzen von Chlornatrium mit Schwefelsäure in den sog. Sulfatöfen <sup>3)</sup>:



oder nach dem Verfahren von *Hargreaves* und *Robinson* <sup>4)</sup> durch Einwirkung von Schwefeldioxyd, Luft und Wasser auf Kochsalz entsprechend der Gleichung:



In neuester Zeit werden ausserdem grosse Mengen von Natriumsulfat durch Umsetzung von Chlornatrium <sup>5)</sup> und Magnesiumsulfat in wässriger Lösung dargestellt, z. B. in Stassfurt, wo letzteres in gewaltigen Massen als Kieserit =  $\text{MgSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  vorkommt. Die Umsetzung kann durch folgende Gleichung wiedergegeben werden:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 467.

<sup>2)</sup> „ „ 468.

<sup>3)</sup> Siehe Antw. auf Frage 115.

<sup>4)</sup> Siehe Erkl. 469.

<sup>5)</sup> „ „ 470.

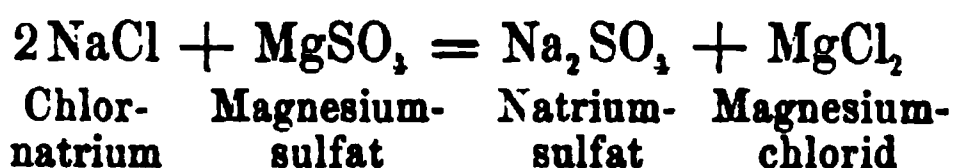
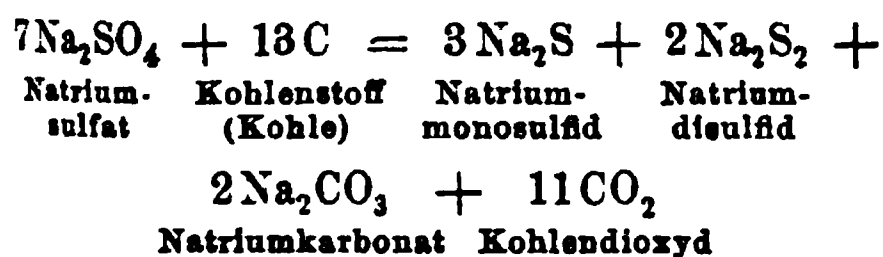
**Erkl. 471** Folgende Tabelle erläutert die Löslichkeit des kristallisierten Glaubersalzes ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ ) in Wasser:

100 Teile Wasser lösen bei				
0°	12 Teile kristallisiertes wasserhalt. Sulfat			
18°	48	„	„	„
25°	100	„	„	„
30°	200	„	„	„
33°	327	„	„	„
40°	290	„	„	„
50°	260	„	„	„

Diese eigentümlichen Löslichkeitsverhältnisse sind darauf zurückzuführen, dass in wässriger Lösung das Hydrat  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$  unter 33° unter Wasserverlust allmählich in die Verbindung  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  übergeht, welche ihrerseits weniger löslich ist. In dem Grade, wie sich dieses wasserärmere Salz oberhalb 33° bildet, nimmt natürlich die Löslichkeit ab.

**Erkl. 472.** Um die Fähigkeit des kristallisierten Glaubersalzes, übersättigte Lösungen zu bilden, darzuthun, kann folgendes Experiment dienen: Man lässt eine bei 33° gesättigte Lösung des wasserhaltigen Sulfats langsam bis auf Zimmertemperatur erkalten. Eine Salzausscheidung, welche unter normalen Verhältnissen eintreten müsste, da die Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur gegenüber der bei 33° bedeutend geringer ist (vgl. obige Tabelle), findet nicht statt, selbst dann nicht, wenn man das Gefäss bewegt. Bringt man aber in die Lösung einen festen Gegenstand oder einen Glaubersalzkristall, so beginnt sofort die Kristallisation und ist in wenigen Sekunden beendet.

**Erkl. 473.** Bei der Reduktion des Natriumsulfats mittels Kohle bildet sich neben dem Monosulfide stets Disulfid, indem der Prozess zum Teil folgenden Verlauf nimmt:

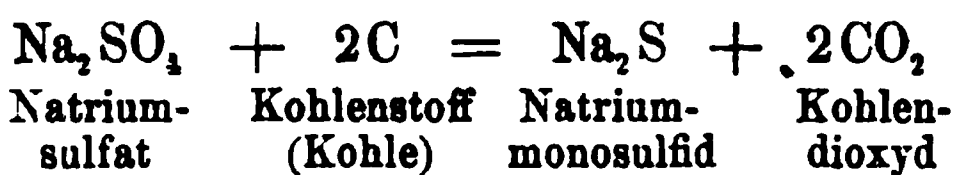


Das neutrale Natriumsulfat kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur mit zehn Molekullen Wasser als  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$  in grossen, farblosen, monoklinen Prismen, welche das spezifische Gewicht 1,48 besitzen und an der Luft zu einem weissen Pulver verwittern. Bei 33° schmilzt es in seinem Kristallwasser, wird bei weiterem Erhitzen wieder fest, um nun erst bei Rotglut sich zu verflüssigen.

Interessant ist die Löslichkeit<sup>1)</sup> des wasserhaltigen Salzes, welche bei 33° am grössten ist, bis zu dieser Temperatur gleichmässig steigt und oberhalb derselben wieder langsam sinkt. Ferner ist die grosse Neigung<sup>2)</sup> desselben, übersättigte Lösungen zu bilden, hervorzuheben.

Das wasserfreie Salz =  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  entsteht, wenn eine gesättigte Lösung des wasserhaltigen Salzes bei einer Temperatur von 33—40° längere Zeit stehen gelassen wird, und fällt in rhombischen Octaedern langsam aus, die das spezifische Gewicht 2,62 besitzen. Auch aus stark alkalischen Lösungen soll, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, das Glaubersalz sich stets in wasserfreiem Zustande ausscheiden.

Das Natriumsulfat schmeckt salzig-bitter, und, wenn wasserhaltig, zugleich kühlend. Durch Glühen mit Kohle<sup>3)</sup> wird es in eine fleischrote Masse verwandelt, welche zum grössten Teile aus Natriummonosulfid besteht und auf folgende Weise sich gebildet hat:



Das Glaubersalz findet eine sehr ausgedehnte Verwendung, so z. B. bei der Glasfabrikation zur Herstellung von Natronglas, in der Ultramarinindustrie, zur Bereitung der Soda, zur Appretur baumwollener Gewebe, zur Erzeugung niedriger

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 471.

<sup>2)</sup> „ „ 472.

<sup>3)</sup> „ „ 473.

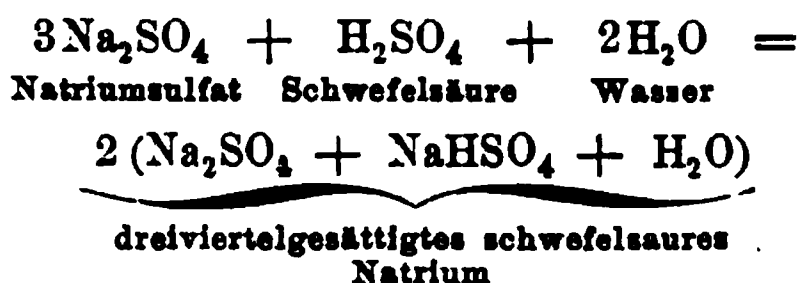
**Erkl. 474.** In einem Gemische von 8 Teilen kristallisiertem Glaubersalz mit 5 Teilen konzentrierter Salzsäure sinkt die Temperatur äusserst rasch von  $+10^{\circ}$  bis auf  $-17^{\circ}$ .

**Erkl. 475.** Zu erwähnen sind ferner die folgenden Doppelsalze:

1). Dreiviertelgesättigtes schwefelsaures Natrium =  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

2). Einviertelgesättigtes schwefelsaures Natrium =  $\text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ .

Ersteres entsteht beim Uebergiessen des neutralen Natriumsulfats mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure gemäss der Gleichung:



und bildet schiefe, rhombische Prismen.

Letzteres bildet sich beim Erhitzen von 1 Teil Natriumsulfat mit weniger als 7 Teilen Schwefelsäure und scheidet sich in farblosen, bei  $100^{\circ}$  schmelzenden Prismen aus.

**Erkl. 476.** Auch als Hydrat ist das saure schwefelsaure Natrium bekannt. Beim langsamen Verdunstenlassen wässriger Lösungen von saurem Natriumsulfat scheidet sich die wasserhaltige Verbindung von der Formel  $\text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  in grossen, farblosen Kristallen aus.

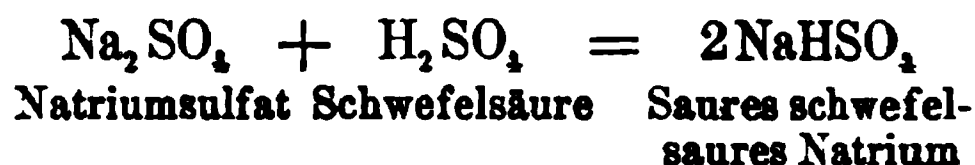
**Erkl. 477.** Ueber die Pyro- oder Dischwefelsäure vergl. Bd. I Antw. auf Frage 577.

**Erkl. 478.** Das saure Natronsalz der Pyroschwefelsäure ist nicht bekannt, während die analoge Kaliumverbindung dargestellt und untersucht ist.

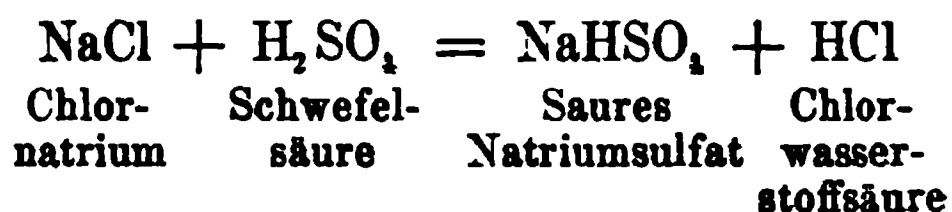
Temperaturen<sup>1)</sup> und in der Medizin als Abführmittel.

4). Das saure schwefelsaure Natrium<sup>2)</sup>, halbgesättigte schwefelsaure Natrium, Natriumbisulfat oder Mononatriumsulfat =  $\text{NaHSO}_4$ , entsteht unter anderem

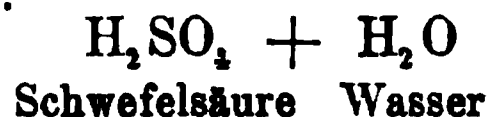
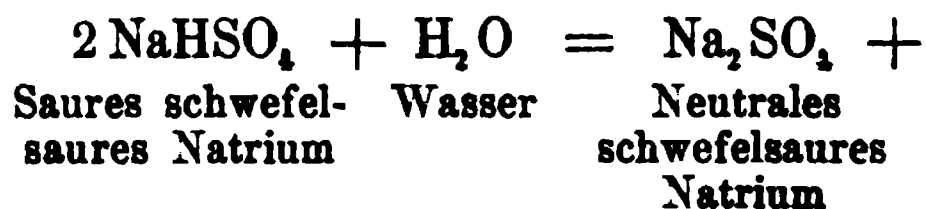
a). durch Erhitzen gleicher Moleküle des trocknen Natriumsulfats und konzentrierter Schwefelsäure bis zum ruhigen, bei dunkler Rotglut eintretenden Flusse:



b). bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kochsalz



Das Natriumbisulfat<sup>3)</sup> bildet glänzende trikline Kristalle, welche bei  $318^{\circ}$  schmelzen, das spezifische Gewicht 1,8 besitzen und an der Luft, ohne zu zerfliessen, rasch matt werden. Dasselbe ist nur wenig beständig, indem es schon durch Wasser leicht in Schwefelsäure und neutrales Sulfat zerlegt wird:



Die gleiche Umsetzung zu neutralem Sulfat und Schwefelsäure findet beim Glühen statt.

5). Das pyroschwefelsaure Natrium<sup>4)</sup>, gesättigte pyroschwefelsaure Natrium oder Natriumpyrosulfat =  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , wird am einfachsten erhalten:

a). beim Erhitzen von Kochsalz mit Schwefelsäureanhydrid entsprechend der Gleichung:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 474.

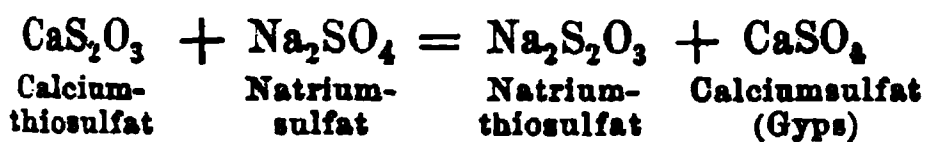
<sup>2)</sup> „ „ 475.

<sup>3)</sup> „ „ 476.

<sup>4)</sup> „ „ 477 und 478.

**Erkl. 479.** Das Natriumthiosulfat, welches in dem Handel häufig auch „Antichlor“ genannt wird, führt in fremden Sprachen hauptsächlich die folgenden Bezeichnungen: lateinisch = Natrium hyposulfurosum, Natrium subsulfurosum, Natrium thiosulfuricum; englisch = Hyposulphite of soda und französisch = Hyposulfite de soude. — Ueber die Gewinnung des unterschwefligsauren Natriums vgl. auch Bd. I S. 563.

**Erkl. 480.** Da das unterschwefligsaure Natrium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ ) in der Technik vielfache Anwendung findet, so wird dasselbe auch im grossen fabriziert. Als Ausgangsmaterial benutzt man die sog. Sodarückstände, welche reich an Calciumsulfat sind. Letzteres wird nach dem *Mondschen* Verfahren in Calciumthiosulfat oder unterschwefligsaures Calcium =  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  verwandelt, welches seinerseits bei der Behandlung mit Glaubersalz nach der Gleichung:

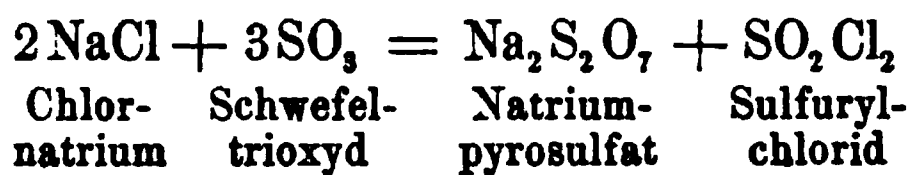


in unterschwefligsaures Natrium oder Natriumthiosulfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) übergeführt wird.

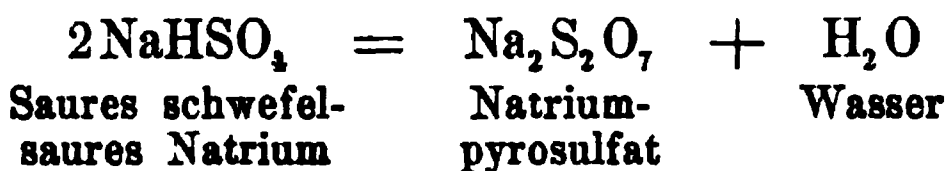
**Erkl. 481.** Das Natriumhyposulfit findet eine äusserst mannigfache Verwendung: Wegen seiner leichten Zersetzbarkeit durch Chlor dient es dazu, in mit Chlor gebleichten Gegenständen (z. B. der Papiermasse) den Geruch nach ersterem zu zerstören (daher die Bezeichnung „Antichlor“) resp. überschüssiges Chlor zu beseitigen.

Da es die Haloidverbindungen des Silbers aufzulösen vermag, so ist es einerseits in der Hand der Photographen ein sehr geschätztes Mittel zur Entfernung des nicht veränderten Halogensilbers von den Platten und wird andererseits, namentlich in Californien, zur Extraktion des Chlorsilbers aus gewissen, bergmännisch gewonnenen Silbererzen benutzt.

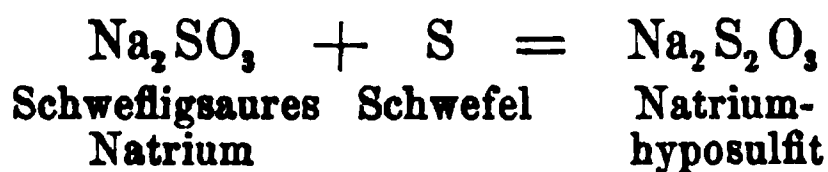
Von hoher Wichtigkeit ist schliesslich seine Anwendbarkeit in der Massanalyse zur Bestimmung des Jods und allen solchen Substanzen, welche aus Jodverbindungen Jod in Freiheit zu setzen vermögen.



b). beim Glühen von saurem Natriumsulfat:

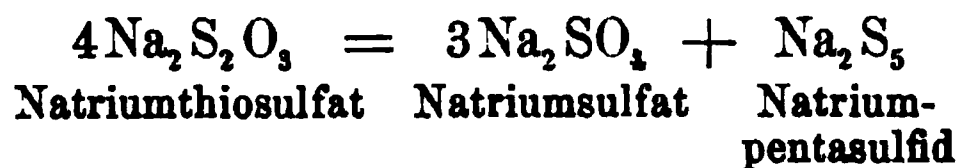


6). Das **dithionigsaure**<sup>1)</sup>, unterschwefligsaure Natrium, Natriumthiosulfat oder Natriumhyposulfit =  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  wird im kleinen<sup>2)</sup> durch Kochen wässriger Lösungen von Dinatriumsulfit =  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  mit Schwefel gemäss der Gleichung:



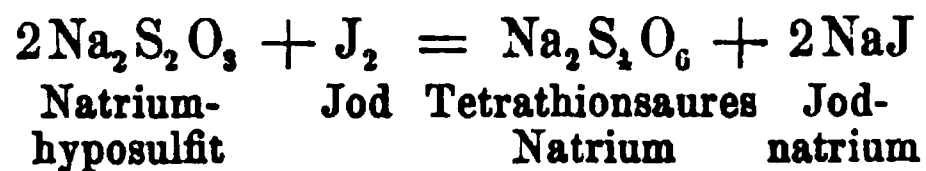
erhalten.

Es kristallisiert mit 5 Molekulan Kristallwasser in monoklinen Prismen ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ ), welche in Wasser sehr leicht löslich sind, in der Luft ein wenig zerfliessen und das spezifische Gewicht 1,7 besitzen. Bei 56° schmilzt es im Kristallwasser, verliert bei weiterem Erhitzen (bis auf 100°) langsam das gesamte Wasser und zerfällt bei 220° in folgendem Sinne:

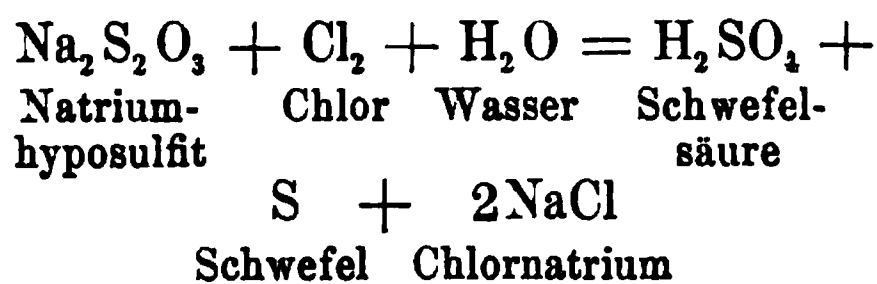


in neutrales Sulfat und Fünffachschwefelnatrium.

Von den Halogenen wird es sehr leicht zersetzt<sup>3)</sup>, von Jod z. B. gemäss der Gleichung:



unter Bildung von tetrathionsaurem Natrium und Jodnatrium. Von Chlor wird es im Sinne folgender Gleichung:



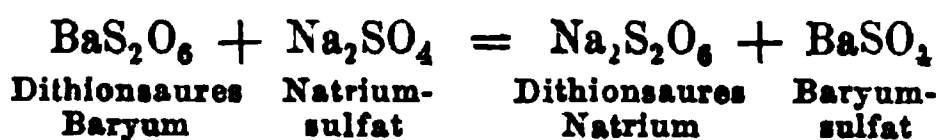
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 479.

<sup>2)</sup> „ „ 480.

<sup>3)</sup> „ „ 481.



**Erkl. 482.** Zur Gewinnung des dithionsauren Natriums wird das dithionsaure Baryum =  $\text{BaS}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$  (vergl. Bd. I Seite 565) mit Natriumsulfat in wässriger Lösung zersetzt. Nach der Gleichung:



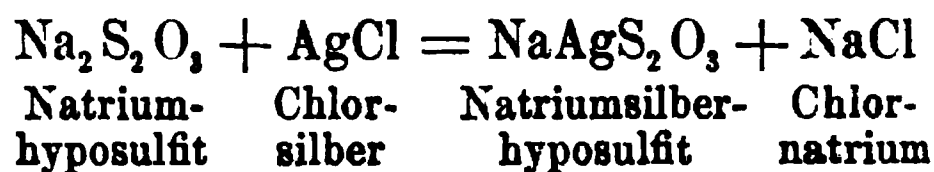
entsteht neben unlöslichem Baryumsulfat das leicht lösliche unterschwefelsaure Natrium.

**Erkl. 483.** Ueber die Darstellung und die Eigenschaften der Trithionsäure vergl. Bd. I Antw. auf Frage 574.

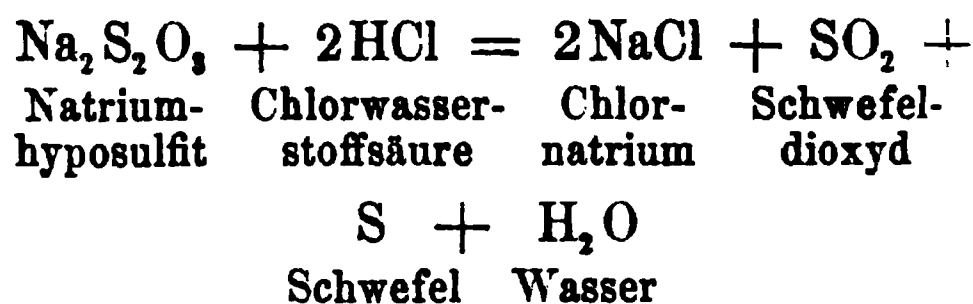
**Erkl. 484.** Das trithionsaure und tetrathionsaure Natriumsalz finden keinerlei praktische Verwertung, sondern besitzen nur wissenschaftliches Interesse.

**Erkl. 485.** Das tetrathionsaure Natrium ist ein Salz der Tetrathionsäure, welche in Bd. I Seite 567 eingehend besprochen worden ist.

unter Abscheidung von Schwefel in Schwefelsäure und Chlornatrium verwandelt. Ferner vermag es Jod- und Chlorsilber unter Bildung von leicht löslichen Natriumsilberhyposulfiten entsprechend der folgenden Gleichung:

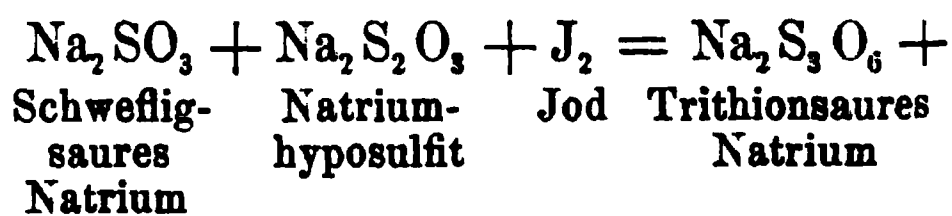


aufzulösen. Von den Halogenwasserstoffsäuren wird es unter Abscheidung von Schwefel und Freiwerden von Schwefeldioxyd in das Natriumsalz der entsprechenden Säure übergeführt:



7). Das **dithion-** oder **unterschwefelsaure Natrium**<sup>1)</sup> =  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$  wird aus dem leicht rein zu erhaltenen Baryumsalze gewonnen und bildet sehr beständige, prismatische Kristalle vom spezifischen Gewichte 2,189 und ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich.

8). Das **trithionsaure**, **niederschwefelsaure** oder **schwefelunterschwefelsaure Natrium**<sup>2)</sup> =  $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$  entsteht unter anderem durch Einwirkung von Jod auf ein Gemisch von schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Natrium im Sinne folgender Gleichung:



2NaJ  
Jodnatrium

Das trithionsaure Natrium hat nur wissenschaftliche Bedeutung<sup>3)</sup>.

9). Das **tetrathionsaure Natrium**<sup>4)</sup> =  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$  welches aus dithionigsaurem

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 482.

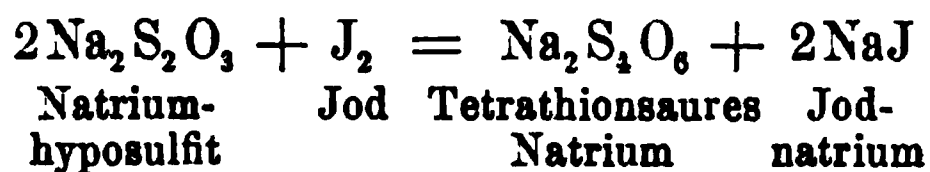
<sup>2)</sup> „ „ 483.

<sup>3)</sup> „ „ 484.

<sup>4)</sup> „ „ 485.



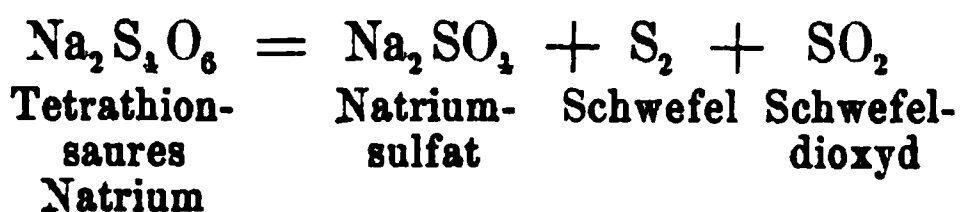
Natrium mittels Jod gemäss der Gleichung:



**Erkl. 486.** Das Natriumsalz<sup>1)</sup> der Pentathionsäure liess sich wegen der Unbeständigkeit dieser Säure gegen Basen nicht gewinnen.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 214.

gebildet und aus solchem Reaktionsgemische durch Zusatz von Alkohol als Hydrat gefällt wird, ist sehr unbeständig; schon bei gelinder Wärme schmilzt es in seinem Kristallwasser, wobei es total unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefeldioxyd in folgendem Sinne:



zersetzt wird.

(Siehe Erkl. 486.)

## 32). Ueber die Natriumsalze der Phosphorsäuren, die Natriumphosphate.

**Frage 150.** Welche Natriumphosphate sind näher untersucht, was ist über deren Gewinnung und Eigenschaften anzuführen?

**Erkl. 487.** Im allgemeinen sind die Natriumsalze der Phosphorsäuren schwerer löslich, kristallisieren daher auch leichter als die analogen Kaliumverbindungen und eignen sich besser zu genaueren Untersuchungen. Ueber die Zusammensetzung der verschiedenen Phosphorsäuren vergl. Bd. I, Antw. auf Frage 703.

**Erkl. 488.** Ausser dem neutralen pyrophosphorsauren Natrium ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) existiert noch das saure Salz  $= \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

**Erkl. 489.** Ebenfalls sind die Salze der Di-, Tri-, Tetra- und Hexametaphosphorsäure von den Formeln:  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$  bzw.  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  dargestellt. Dieselben besitzen aber keinerlei praktische Bedeutung.

**Erkl. 490.** Von der Phosphorigsäure ist auch ein saures Salz  $= \text{Na}_2\text{H}_7\text{P}_3\text{O}_9$  oder  $\text{Na}_7\text{HPO}_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_3$  bekannt.

**Antwort.** Von den Natriumsalzen der verschiedenen Phosphorsäuren<sup>1)</sup> sind die folgenden eingehender untersucht:

- |                                       |  |   |                                   |
|---------------------------------------|--|---|-----------------------------------|
| 1). $\text{Na}_3\text{PO}_4$          | = neutrales oder tertiäres                             | } | orthophosphor-<br>saures Natrium, |
| 2). $\text{Na}_2\text{HPO}_4$         | = einfachsaures od. sekundäres                         |   |                                   |
| 3). $\text{NaH}_2\text{PO}_4$         | = zweifachsaures oder primäres                         |   |                                   |
| 4). $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ | = neutrales pyrophosphorsaures Natrium <sup>2)</sup> , |   |                                   |
| 5). $\text{NaPO}_3$                   | = monometaphosphorsaures <sup>3)</sup> Natrium,        |   |                                   |
| 6). $\text{Na}_2\text{HPO}_3$         | = neutrales phosphorigsaures Natrium <sup>4)</sup> ,   |   |                                   |
| 7). $\text{NaH}_2\text{PO}_2$         | = unterphosphorigsaures Natrium.                       |   |                                   |

a). Das neutrale, tertiäre oder normale orthophosphorsaure Natrium, Na-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 487.

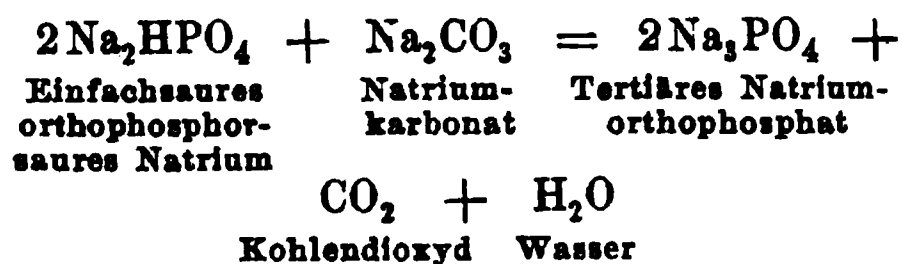
<sup>2)</sup> „ „ 488.

<sup>3)</sup> „ „ 489.

<sup>4)</sup> „ „ 490.

**Erkl. 491.** Ueber die Zusammensetzung und Eigenschaften der tertiären, sekundären und primären Phosphate ist im allgemeinen bereits im Bd. I [Antw. auf Frage 706 unter 4.)] gesprochen.

**Erkl. 492.** Wendet man an Stelle des Natriumhydroxyds Natriumkarbonat an, so verläuft die Bildung des tertiären Natriumorthophosphats aus dem einfachsauren orthophosphorsauren Salze im folgenden Sinne:

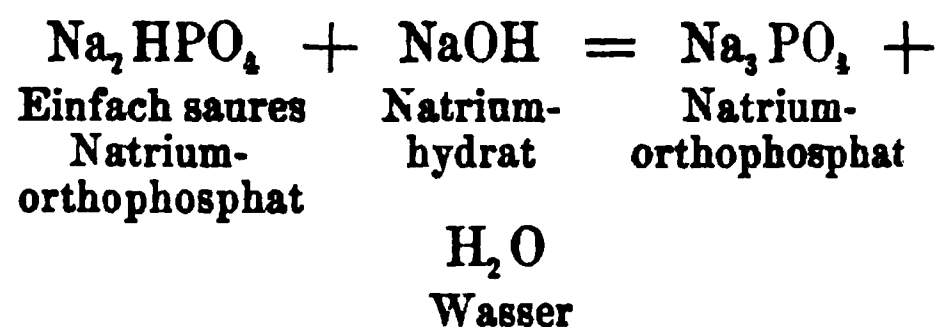


**Erkl. 493.** 100 Teile Wasser lösen bei 15° nahezu 19 Teile des kristallisierten Natriumorthophosphats ( $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ ).

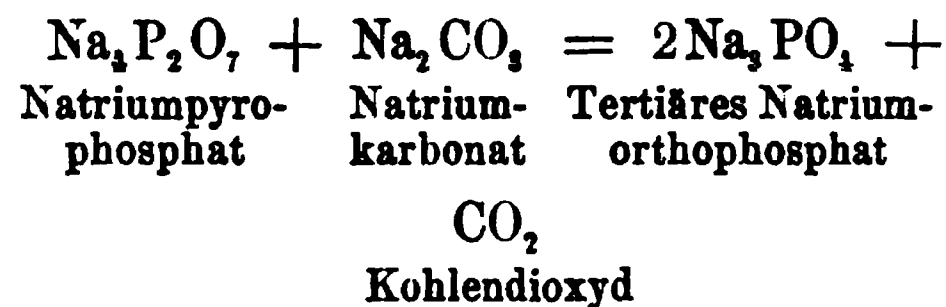
triumorthophosphat<sup>1)</sup> ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) existiert in wasserfreier und wasserhaltiger Form.

Das wasserfreie Salz wird erhalten:

1). durch Erhitzen gleicher Moleküle des einfachsauren Salzes und Natriumhydrat<sup>2)</sup> gemäss der Gleichung:



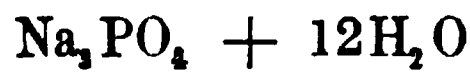
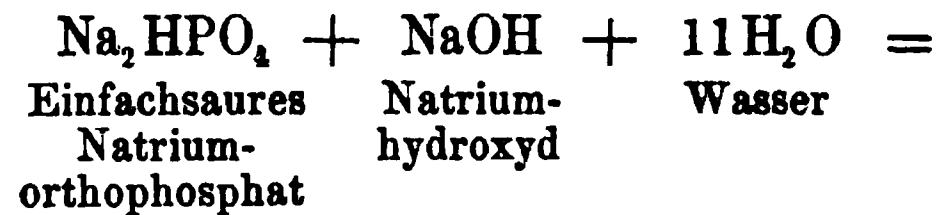
2). beim Glühen von Natriumpyrophosphat mit Soda, wobei unter Kohlendioxydentwicklung nach der Gleichung:



tertiäres Natriumorthophosphat gebildet wird.

Im wasserfreien Zustande bildet das tertiäre orthophosphorsaure Natrium eine farblose, selbst bei starker Glühhitze nicht schmelzende Masse vom spezifischen Gewichte 2,53.

Das wasserhaltige Salz ( $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ ) wird erhalten, wenn eine wässrige Lösung des einfachsauren Natriumorthophosphats mit überschüssiger Natronlauge erhitzt und das so entstandene Gemenge verdampft wird:



Krystallisiertes tertiäres Natrium-orthophosphat

Dasselbe kristallisiert in kleinen sechsseitigen, monoklinen, alkalisch schmeckenden Säulen vom spezifischen Gewichte 1,62. In Wasser ist es leicht löslich<sup>3)</sup>,

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 491.

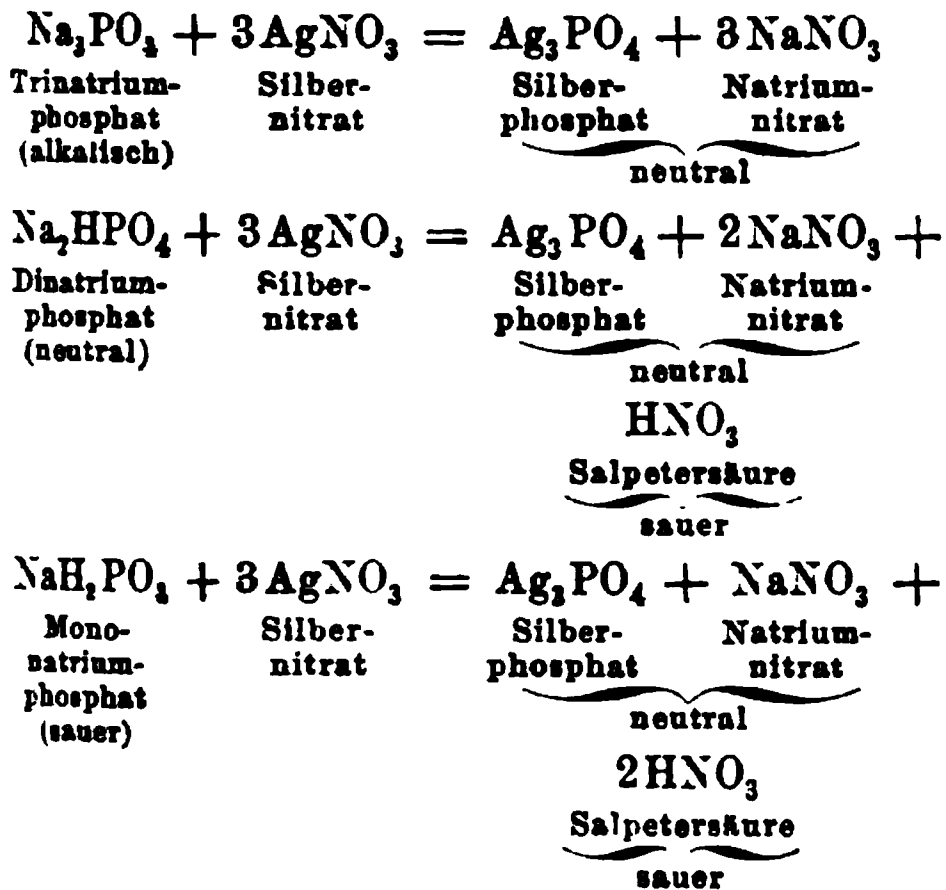
<sup>2)</sup> „ „ 492.

<sup>3)</sup> „ „ 493.

**Erkl. 494.** Zur Unterscheidung der Salze von den drei Orthophosphorsäuren ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) dient das salpetersaure Silber, welches man zur Lösung der ersteren hinzusetzt. War dieselbe

vor dem Zusatz:	nach dem Zusatz:
basisch . . . . .	neutral
neutral . . . . .	sauer
sauer . . . . .	sauer

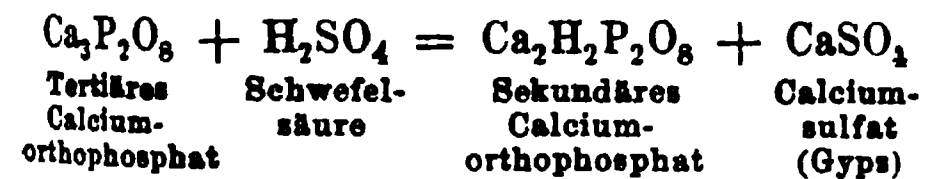
so war in derselben Trinatrium-, Dinatrium- bzw. Mononatriumphosphat zugegen, entsprechend den Gleichungen:



**Erkl. 495.** Das einfachsaure Natriumorthophosphat ist zuerst 1740 von *Haupt* aus Urin dargestellt und als „Sal mirabile perlatum“ = Wunderbares Perlsalz, beschrieben. Erst viel später wurde seine Gewinnung aus Phosphorsäure mittels Natriumkarbonats bekannt. *Pearson* empfahl es 1787 als Ersatz für das bedeutend unangenehmer schmeckende Glauber-salz ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und Bittersalz ( $\text{MgSO}_4$ ).

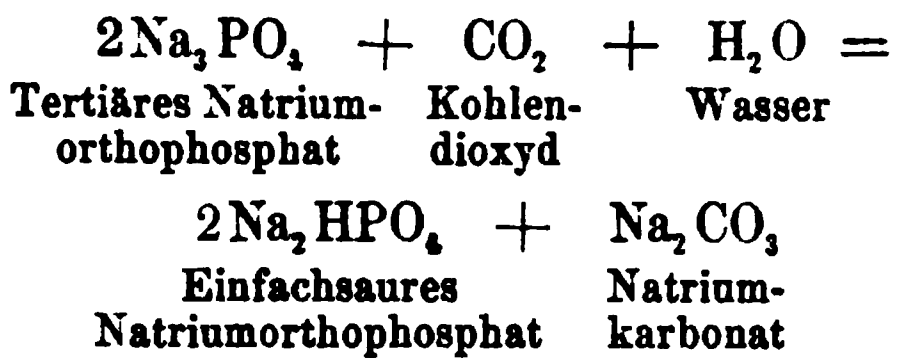
**Erkl. 496.** Das sekundäre Natriumorthophosphat führt unter anderem noch die Bezeichnung: Hydriumdinatriumphosphat und Natrium phosphoricum. Im Englischen wird es = Phosphate of soda und im Französischen = Phosphate de soude genannt.

**Erkl. 497.** Im Grossen wird das einfachsaure Natriumorthophosphat ausschliesslich durch Zersetzen von Knochenasche, welche hauptsächlich aus tertiärem Calciumphosphat ( $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ ) besteht, gewonnen. Letztere wird zunächst mit der nötigen Menge Schwefelsäure entsprechend der Gleichung:

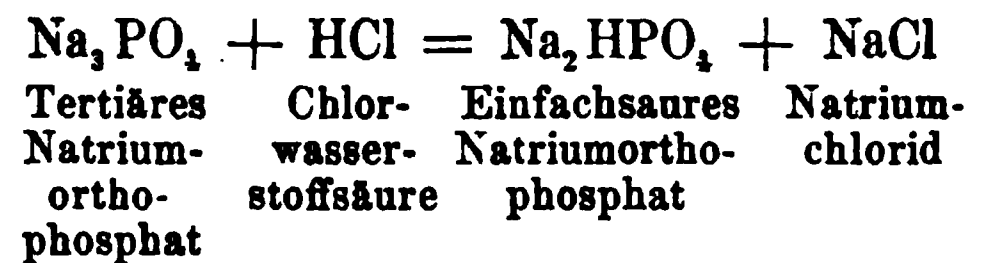


in sekundäres Calciumphosphat (Dicalciumphosphat) verwandelt, aus welchem mittels Soda

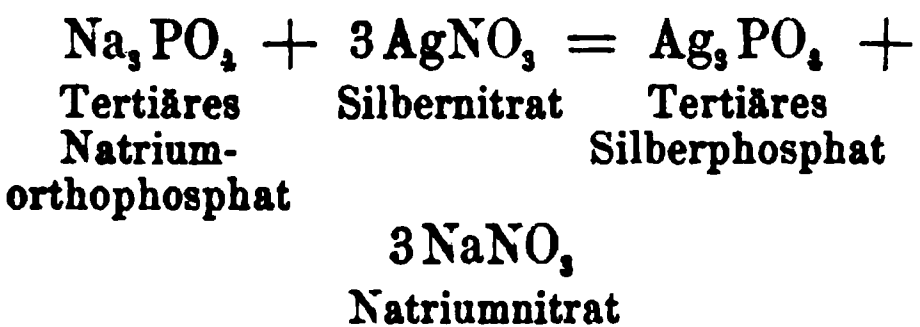
schmilzt unter Wasserverlust bei  $77^\circ$  und zersetzt sich in wässriger Lösung äusserst schnell, indem es Kohlendioxyd absorbiert und nach der Gleichung:



in einfachsaures Natriumorthophosphat verwandelt wird. In fester Form ist das wasserhaltige Salz beständig. Von Säuren, selbst verdünnten, wird es — z. B. bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure — entsprechend der Gleichung:

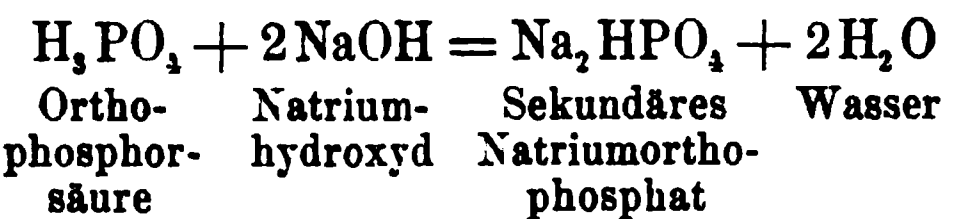


in das einfachsaure Salz übergeführt. In wässriger Lösung setzt es sich mit salpetersaurem Silber<sup>1)</sup> nach der Gleichung:



unter Bildung von salpetersaurem Natrium zu gelbem tertiären Orthosilberphosphat um. Wie alle tertiären Orthophosphate ist es bei Glühhitze beständig.

b). Das **einfachsaure orthophosphorsaure Natrium**, Natriumorthophosphat oder sekundäre Natriumorthophosphat<sup>2)</sup> ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) entsteht<sup>3)</sup> beim Neutralisieren wässriger Phosphorsäurelösungen mit Natron- oder Soda-lösung gemäss den Gleichungen:

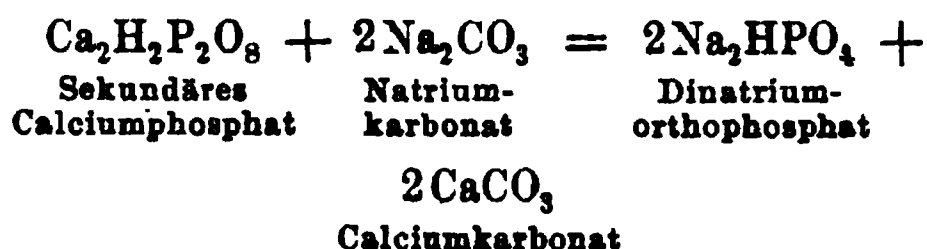


<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 494.

<sup>2)</sup> „ „ 496 und 500.

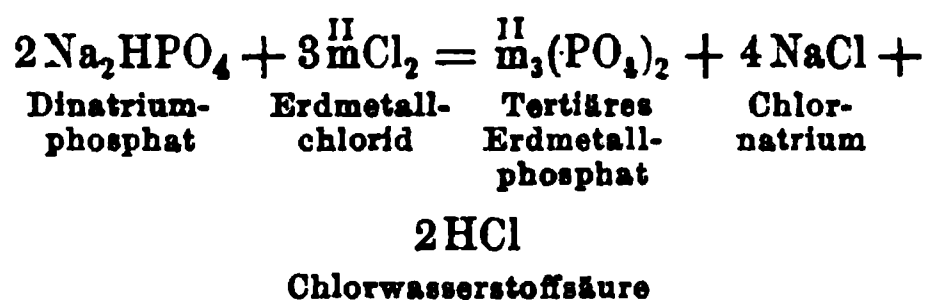
<sup>3)</sup> „ „ 497.

in wässriger Lösung neben schwer löslichem Calciumkarbonat das leicht lösliche Dinatriumphosphat dargestellt wird:

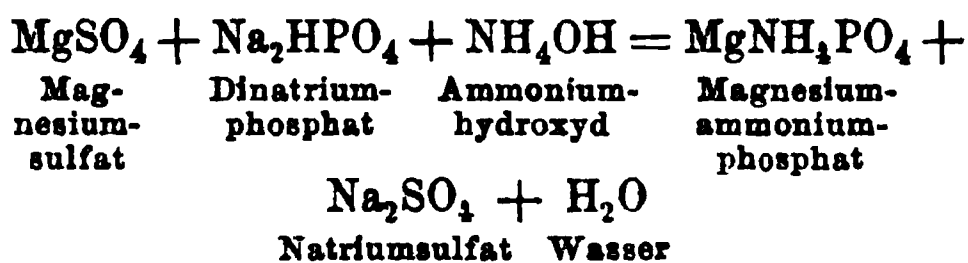


**Erkl. 498.** Das Dinatriumphosphat ist in Wasser weniger leicht löslich als das tertiäre Natriumorthophosphat; 100 Teile Wasser lösen bei 15° ca. 6 Teile des einfach sauren Salzes, dagegen 19 Teile des Trinatriumphosphats.

**Erkl. 499.** Das sekundäre Natriumphosphat, das gewöhnliche phosphorsaure Natrium, das Natrium phosphoricum der Apotheken ist von den phosphorsauren Natriumsalzen das beständigste und findet hauptsächlich in den Laboratorien für analytische Zwecke eine äusserst vielseitige Anwendung. So dient es im allgemeinen zur Abscheidung der Erdmetalle aus ihren neutralen Salzlösungen. Erstere werden durch Dinatriumphosphat in schwerlösliche tertiäre Phosphate übergeführt entsprechend der Gleichung, in welcher  $\text{M}^{\text{II}}$  ein 2wertiges Erdmetall bezeichnet:

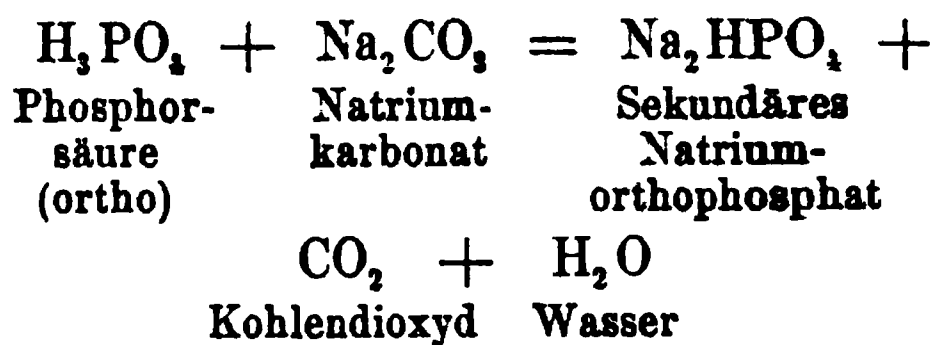


Im Speziellen wird es aber zum Nachweis des Magnesiums in seinen löslichen Verbindungen benutzt. In wässriger Lösung setzen sich nämlich die Magnesiumsalze mit Dinatriumphosphat nach vorherigem Zusatz von Ammoniak und Salmiak glatt zu schwerlöslichem Magnesiumammoniumorthophosphat  $= (\text{MgNH}_4\text{PO}_4)$  um; gemäss der Gleichung:

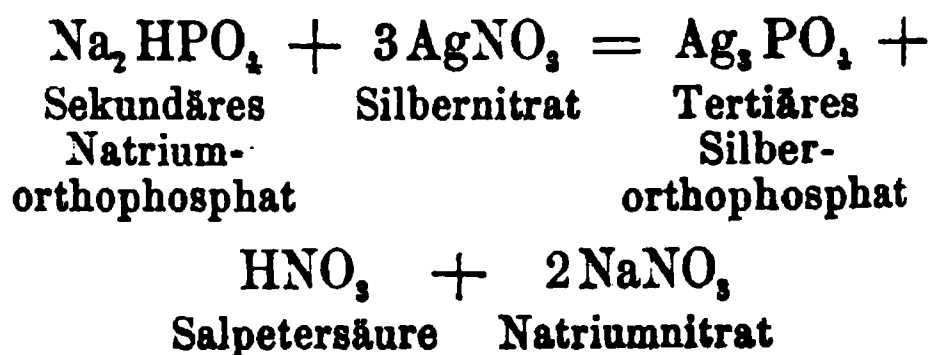


entstehen z. B. aus schwefelsaurem Magnesium und sekundärem Natriumphosphat bei Gegenwart von Ammoniak (bezw. Salmiak) das unlösliche Magnesiumammoniumphosphat, Natriumsulfat und Wasser.

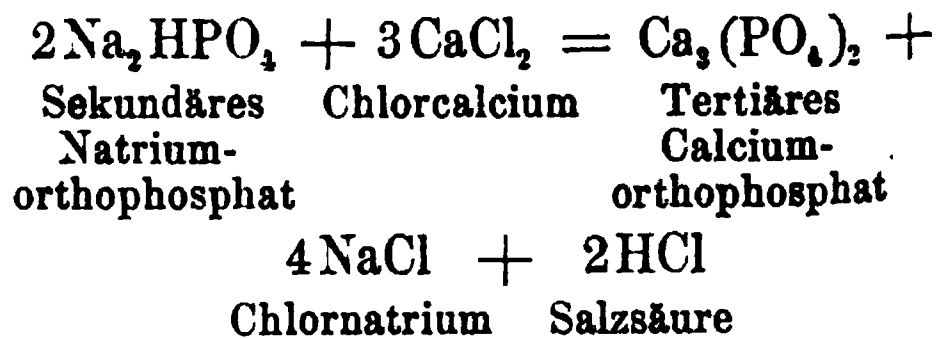
**Erkl. 500.** Das sekundäre Natriumorthophosphat ist im Harn der Fleischfresser und in verschiedenen anderen tierischen Flüssigkeiten enthalten.



Beim Eindampfen solcher mit Aetznatron oder Soda neutralisierter wässriger Orthophosphorsäurelösungen scheidet sich das Hydrat von der Formel:  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  aus, welches in nicht allzulöslichen<sup>1)</sup> schiefen, rhombischen Säulen vom spezifischen Gewichte 1,5 kristallisiert, neutral reagiert, kühlend-salzigem Geschmack besitzt und an der Luft leicht unter Verlust von 5 Molekulan Wasser verwittert. Bei 35° schmilzt es unter bedeutender Volumenvergrößerung in seinem Kristallwasser. Wichtig, weil zur Erkennung dienend, ist sein Verhalten in wässriger Lösung gegen Silbernitrat, mit welchem es sich im Sinne der Gleichung:



zu gelbem, tertiärem Silberorthophosphat, neben welchem Natriumnitrat und freie Salpetersäure entstehen, umgesetzt. In den Lösungen der Erdalkali- und Schwermetalle<sup>2)</sup> ruft es ferner schwer lösliche Niederschläge von tertiären Orthophosphaten hervor; z. B. fällt aus Chlorcalciumlösungen auf Zusatz von Dinatriumorthophosphat das unlösliche, tertiäre Calciumorthophosphat aus, dessen Bildung der Gleichung:



entspricht. Bei Gegenwart von Ammoniak scheidet es aus Magnesiumsalz-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 498.

<sup>2)</sup> „ „ 499.

**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

**Bemerkt sei hier nur:**

- 1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den **sofortigen und dauernden** Gebrauch zu gestatten.
- 2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.
- 3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.
- 4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft
- 5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.
- 6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.
- 7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch** für Schüler aller Schulen, das **beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, das **vorzüglichste Lehrbuch** zum Selbststudium, das **vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.
- 8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

 **Das vollständige**

## **Inhaltsverzeichnis** **der bis jetzt erschienenen Hefte**

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

**Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte**





887. Heft.

Preis  
des Heftes

25 Pf.

Chemie

und chemische Technologie.

Zweiter Band.

Forts. v. Heft 886. — Seite 161—176.

MAY 7 1891

LIBRARY.

Vollständig gelöste

# Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten

erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Straßen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur Fortthilfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

## Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Zweiter Band.

Fortsetzung von Heft 886. — Seite 161—176.

**Inhalt:**

Ueber die Natriumsalze der Phosphorsäuren, die Natriumphosphate. — Ueber die arsen- und arsenigsauren Natriumsalze, die Natriumarsenate u. -arsenite — Ueber die Natriumsalze der Antimonsäuren. — Ueber die kiesel-sauren Natriumsalze, die Natriumborate. — Ueber die kieselsauren Natriumsalze, die Natriumsilikate. — Ueber das Vorkommen, die Gewinnung und die Eigenschaften des Lithiums im allgemeinen. — Ueber die Verbindungen des Lithiums im allgemeinen.

Stuttgart 1891.

Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

# PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein Ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Hefen zu dem billigen Preise von 25 S. pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Hefen für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen, etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkheit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teiles der mathematischen Disziplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit übrig bleibt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehabten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schul-Unterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

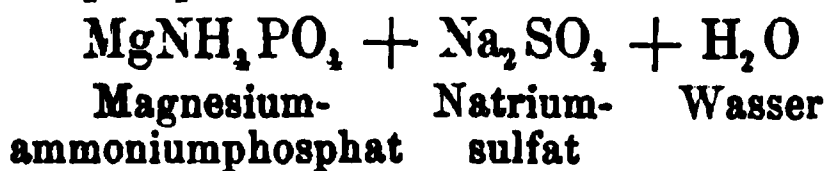
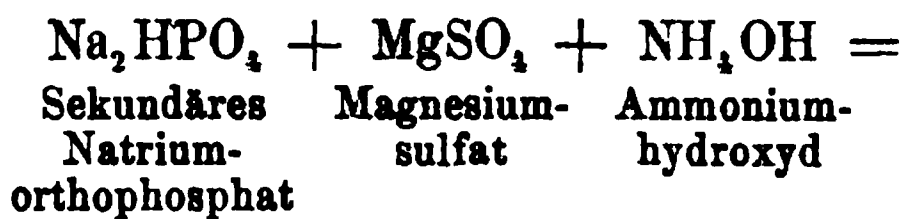
Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapitale lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

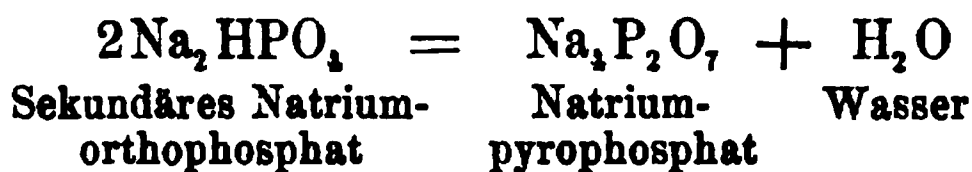
**Stuttgart.**

**Die Verlagshandlung.**

lösungen das Magnesium vollständig aus in Form von schwerlöslichem Magnesiumammoniumorthophosphat gemäss der Gleichung:



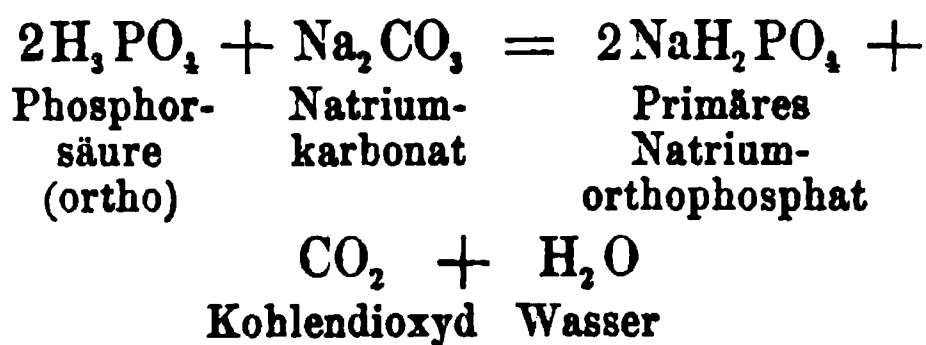
Beim Glühen (gegen ca. 300°) verwandelt es sich unter Wasserverlust in pyrophosphorsaures Natrium, dessen Bildung nach der Gleichung:



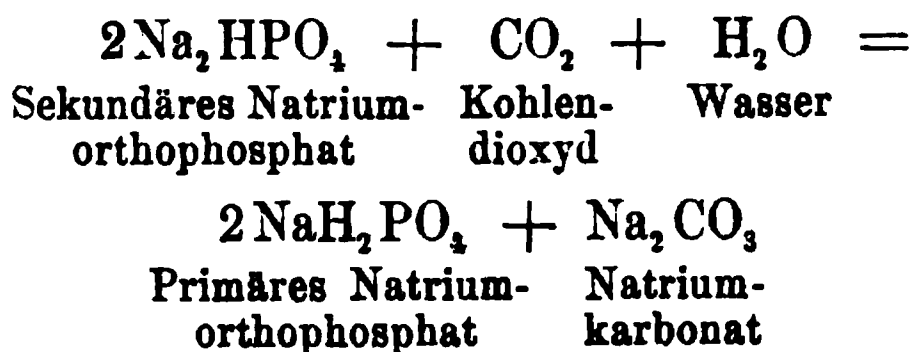
verläuft.

c). Das zweifachsaure oder primäre Natriumorthophosphat <sup>1)</sup> =  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  entsteht:

1). Auf Zusatz von wässriger Phosphorsäurelösung zu der erforderlichen Menge Sodalösung:



2). Beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine wässrige Lösung des sekundären Natriumorthophosphats entsprechend der Gleichung:



Es kristallisiert in rhombischen Säulen vom spezifischen Gewichte 2,04 und besitzt stark saure Reaktion. Bei 100° verliert es sein Kristallwasser und geht gegen 200° in Dinatriumpyrophosphat nach der folgenden Gleichung über:

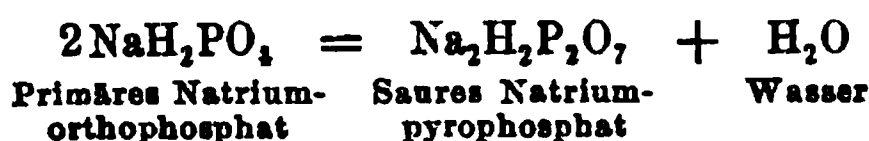
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 501.

**Erkl. 501.** Für das primäre Natriumorthophosphat ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) ist noch die Bezeichnung „Dihydriumnatriumphosphat“ gebräuchlich.

**Erkl. 502.** Ueber die Eigenschaften der Pyrophosphorsäuren, speziell über ihre Fähigkeit, zwei Reihen von Salzen (neutrale und saure) zu bilden vergl. Bd. I, Antw. auf Frage 707, sowie Erkl. 1873.

**Erkl. 502a.** Das in der Medizin und Technik angewandte neutrale pyrophosphorsaure Natrium wird latein. = Natrium pyrophosphoricum, engl. = Pyrophosphate of soda und französ. = Pyrophosphate de soude genannt.

**Erkl. 503.** Das saure Natriumpyrophosphat ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) wird durch Erhitzen von zweifach saurem Natriumorthophosphat auf  $200^\circ$  erhalten, wobei letzteres Wasser verliert und nach der Gleichung:

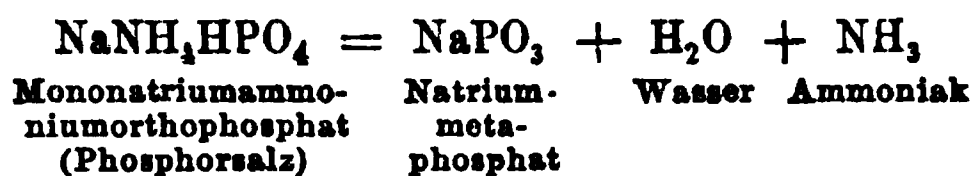


in saures Pyrophosphat übergeht. Es kristallisiert mit 6 Molekulan Wasser in flachen, hexagonalen Prismen ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$ ), welche in Lösung saure Reaktion besitzen und selbst durch anhaltendes Kochen nicht verändert werden. Bei  $220^\circ$  verwandelt es sich unter Wasserverlust nach der Gleichung:



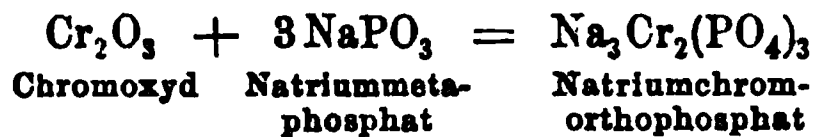
in tetraphosphorsaures Natrium.

**Erkl. 504.** Das Natriummetaphosphat entsteht unter anderem auch beim Erhitzen von Mononatriumammoniumorthophosphat ( $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ ), welches sich gemäss der Gleichung:



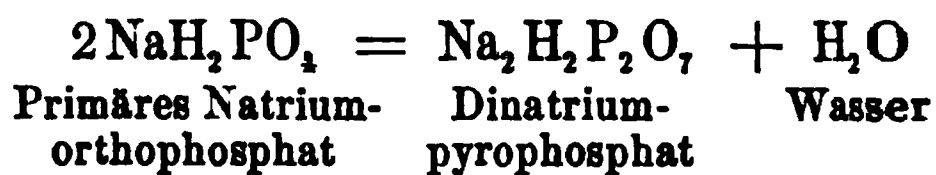
unter Abspaltung von Wasser und Ammoniak in metaphosphorsaures Natrium verwandelt. In obigem Natriumammoniumphosphat, dem käuflichen „Phosphorsalz“, ist daher ein bequemes Mittel zur Erzeugung beliebiger Mengen von metaphosphorsaurem Natrium gegeben, welches wegen seiner Fähigkeit, in der Hitze bestimmte Metalloxyde unter Bildung neutraler, charakteristisch gefärbter Orthophosphate aufzulösen, in der analytischen Chemie auf genanntem Wege in Form der sog. Phosphorsalzperlen sehr häufig dargestellt wird und die Erkennung gewisser Metalle auf rasche Weise ermöglicht.

Durch Erhitzen geringer Spuren des grünen Chromoxyds z. B. mit Natriummetaphosphat entsteht nach der Gleichung:

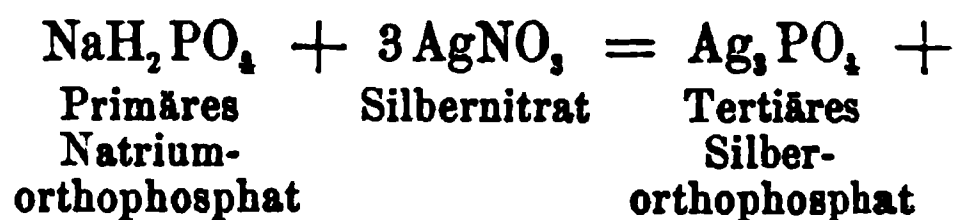


das in der Hitze gelbrote, beim Erkalten grüne Natriumchromorthophosphat.

**Erkl. 505.** Das dimetaphosphorsaure Natrium ( $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_6$ ) lässt sich, wie das analoge Kaliumsalz, aus dimetaphosphorsaurem Kupfer gewinnen. Wird dieses Salz nämlich mit der berechneten Menge einer wässerigen Lösung

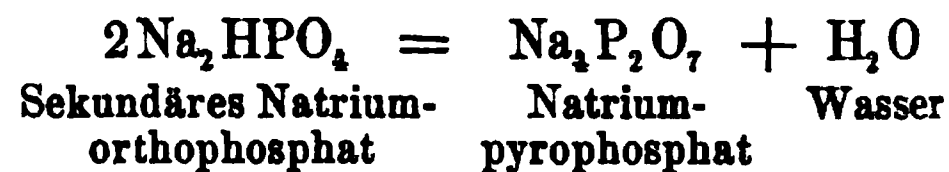


Von salpetersaurem Silber wird es gemäss der Gleichung:

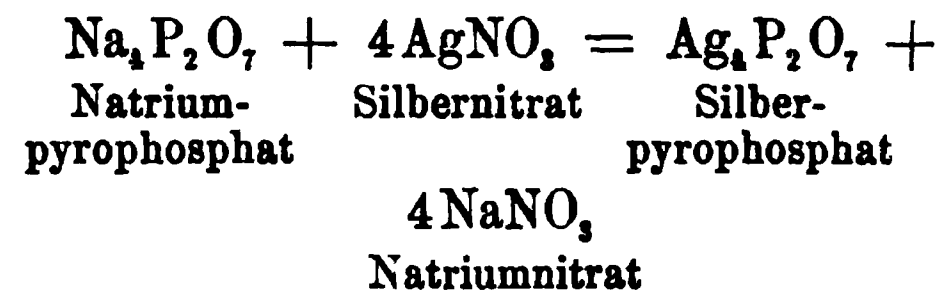


ebenfalls, wie die beiden vorhergenannten Salze, in das gelbgefärbte tertiäre Silberorthophosphat verwandelt, neben welchem salpetersaures Natrium und Salpetersäure gebildet werden.

d). Das neutrale, gesättigte Natriumpyrophosphat oder pyrophosphorsaure Natrium<sup>1)</sup>  $= \text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$  wird durch Glühen von gewöhnlichem Dinatriumorthophosphat erhalten:



Es bildet eine weisse, alkalisch reagierende, bei Glühhitze schmelzende Masse, welche sich beim Umkristallisieren aus Wasser in das Hydrat  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$  verwandelt. Letzteres kristallisiert in monoklinen, luftbeständigen, in Wasser schwer löslichen Säulen vom spezifischen Gewichte 1,8. Beim Erhitzen schmilzt es in seinem Kristallwasser. In wässriger Lösung setzt es sich mit Silbernitrat zu weissem, neutralen Silberpyrophosphat um:

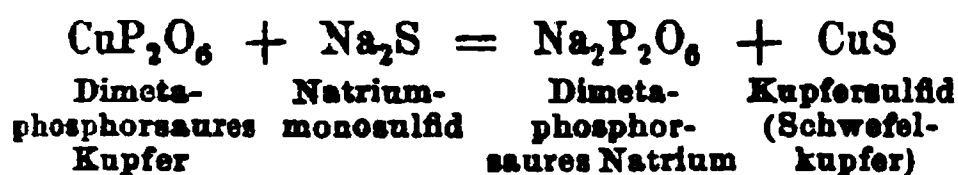


e). Von den Metaphosphaten<sup>2)</sup> ist nur das monometaphosphorsaure Natrium  $= \text{NaPO}_3$  eingehender untersucht. Dasselbe bildet sich stets beim Eindampfen und Erhitzen von Natronlauge, Natriumsalzen

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 502, 502a und 503.

<sup>2)</sup> „ „ „ 504, 505 und 506.

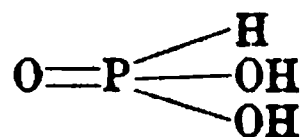
von Natriummonosulfid bei ca. 100° behandelt, so verwandelt es sich im Sinne folgender Gleichung:



in dimetaphosphorsaures Natrium. Dasselbe fällt auf Zusatz von Alkohol aus seinen wässerigen Lösungen als aus Nadeln bestehendes Pulver aus von folgender Zusammensetzung:  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Bei 100° verliert es sein Wasser, beim Glühen schmilzt es und nach dem Erkalten erstarrt es zu hexametaphosphorsaurem Natrium ( $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ ).

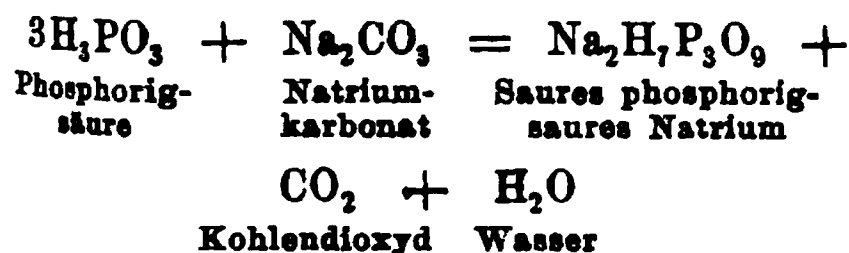
**Erkl. 506.** Das tri-, tetra- und hexametaphosphorsaure Natrium haben nur wissenschaftliches Interesse.

**Erkl. 507.** Nach dem in der Antw. auf Frage 703 Bd. I Seite 681 Gesagten besitzt die Phosphorigsäure folgende Formel:



und vermag daher zwei Reihen von Salzen, neutrale und saure, zu liefern.

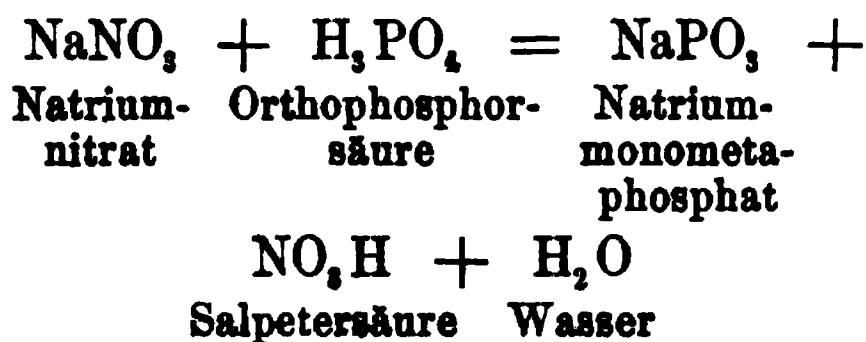
**Erkl. 508.** Ausser dem neutralen phosphorigsauren Natrium existiert noch das saure Natriumphosphit von der Formel:  $\text{Na}_2\text{H}_7\text{P}_3\text{O}_9 = \text{Na}_2\text{HPO}_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_3$ . Dieses entsteht, wenn Phosphorigsäure nur zu einem Drittel mit Soda neutralisiert wird, entsprechend der Gleichung:



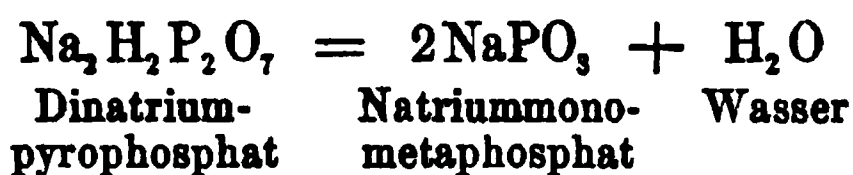
Beim Eindunsten solcher Lösungen im Vakuum hinterbleibt es als eine aus glänzenden, wenig beständigen, an der Luft äusserst rasch zerfliessenden Prismen bestehende Masse.

**Erkl. 509 a.** Das Natriumhypophosphit, welches latein. = Natrium hypophosphorosum, engl. = Hypophosphite of soda und franz. = Hypophosphite de soude heisst, wird in neuerer Zeit neben den Kalk- und Eisensalzen der unterphosphorigen Säure vielfach in der Medizin gegen Lungenleiden etc. angewandt.

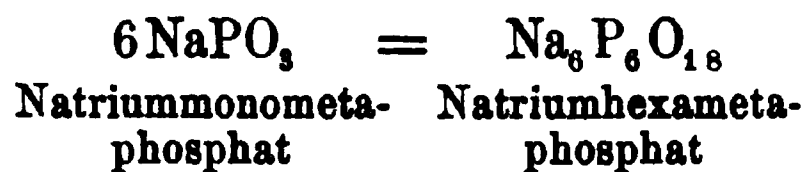
flüchtiger Säuren oder Natriumphosphaten mit überschüssiger, konzentrierter Phosphorsäurelösung. So lässt es sich z. B. erhalten, wenn man 2 Teile Natriumnitrat mit 1 Teil sirupöser Phosphorsäure auf ca. 310° erhitzt. Die Reaktion verläuft in folgendem Sinne:



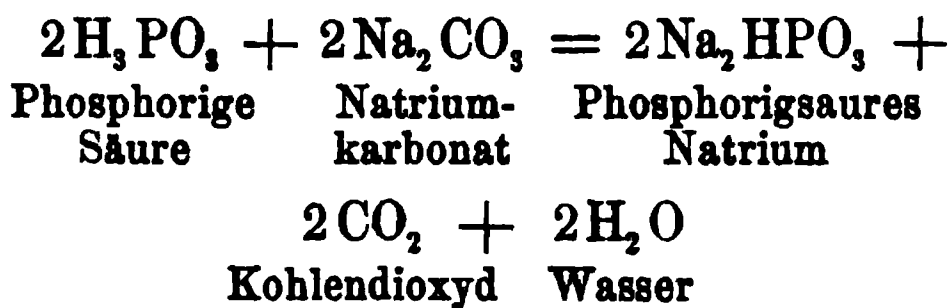
Ausserdem entsteht es beim Erhitzen von Dinatriumpyrophosphat auf 240° entsprechend der Gleichung:



Es bildet ein weisses, in Wasser unlösliches, in Säuren lösliches Pulver, welches bei Glühhitze in hexametaphosphorsaures Salz übergeht:



f). Das neutrale oder gesättigte phosphorigsaure Natrium oder neutrale Natriumphosphit <sup>1)</sup> =  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  wird durch Neutralisieren von Phosphorigsäure mit Sodalösung erhalten:



und bildet lange, glänzende, wasserhaltige Kristalle von der Zusammensetzung:  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Bei 200 bis 220° schmilzt dasselbe, wobei es zum Teil in Phosphorwasserstoff, zum Teil in phosphorsaures Natrium übergeht.

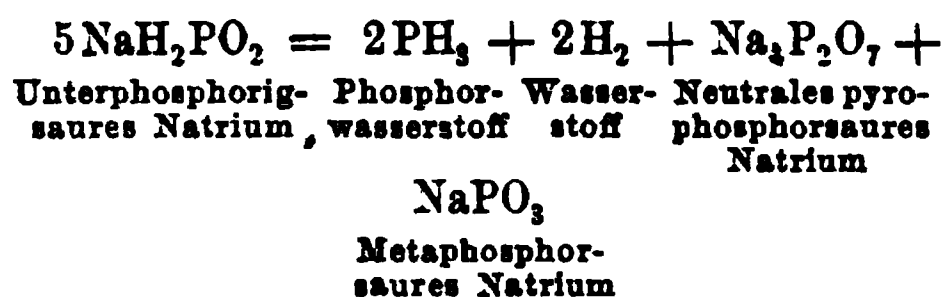
g). Das unterphosphorigsaure Natrium <sup>2)</sup> oder Natriumhypophosphit =  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  entsteht neben Phosphorwasserstoff beim Kochen einer alko-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 507 und 508.

<sup>2)</sup> „ „ 509 a.

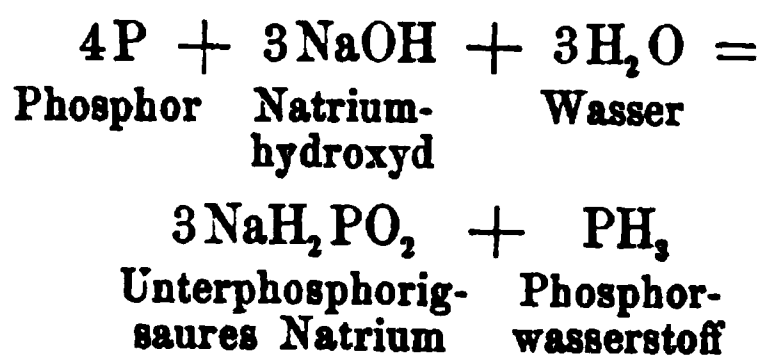


**Erkl. 509b.**



**Erkl. 509c.** Von den Salzen der Unterphosphorsäure sei das Natriumsalz  $= \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$  erwähnt, welches beim Neutralisieren von Unterphosphorsäure mittels Sodalösung in glänzenden, monoklinen Kristallen erhalten wird. Dieses Salz hat nur untergeordnete Bedeutung.

holischen Aetznatronlösung mit Phosphor im Sinne folgender Gleichung:



Es bildet zerfliessliche, in Alkohol leicht lösliche Schüppchen, schmeckt schwach ätzend, salzig und zersetzt <sup>1)</sup> sich beim Erhitzen <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 509b. <sup>2)</sup> Siehe Erkl. 509c.

### 33). Ueber die arsen- und arsenigsauren Natriumsalze, die Natriumarsenate und -arsenite.

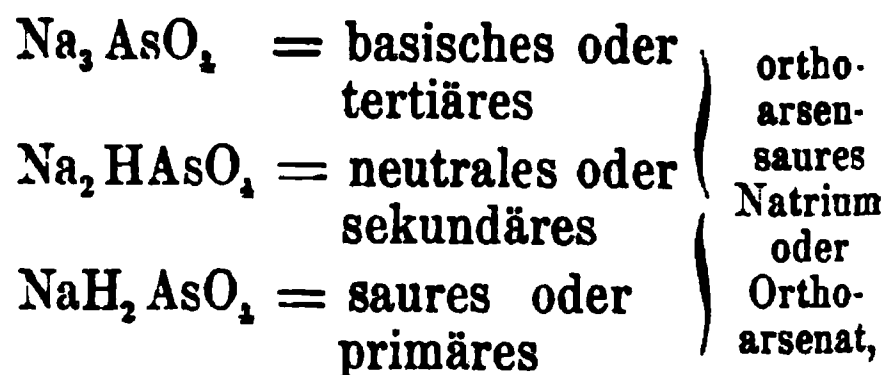
**Frage 151.** Was ist über die Gewinnung und die Eigenschaften der arsen-sauren Natriumsalze zu erwähnen?

**Erkl. 510.** Die arsensauren Natriumsalze sind den phosphorsauren Natriumsalzen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ihrer Eigenschaften ähnlich.

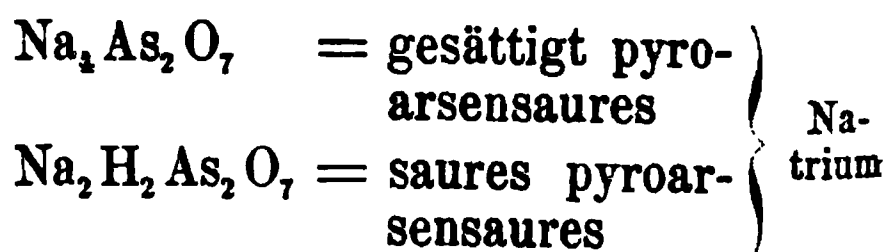
**Erkl. 511.** Die Salze der Arsensäure sind giftig, freilich nicht in so hohem Grade als das Arsentrioxyd und die demselben entsprechenden Salze.

**Erkl. 512.** Das tertiäre Natriumarsenat wird auch neutrales, arsensaures Natrium genannt, obgleich es nicht neutral, sondern alkalisch reagiert.

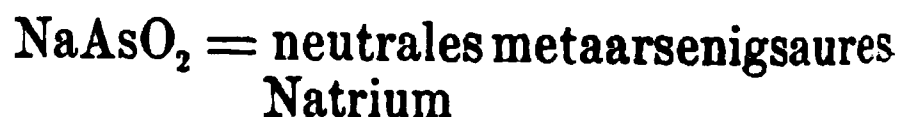
**Antwort.** Von der Orthoarsensäure <sup>1)</sup> ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) sind die drei Salze:



von der Pyroarsensäure ( $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$ ) die zwei Salze:



und von der (hypothetischen Arsenigsäure, der sog. Metaarsenigsäure ( $\text{HAsO}_2$ )) das Salz:



dargestellt <sup>2)</sup>.

a). Das gesättigte oder tertiäre arsen-saure Natrium <sup>3)</sup>  $= \text{Na}_3\text{AsO}_4$  entsteht

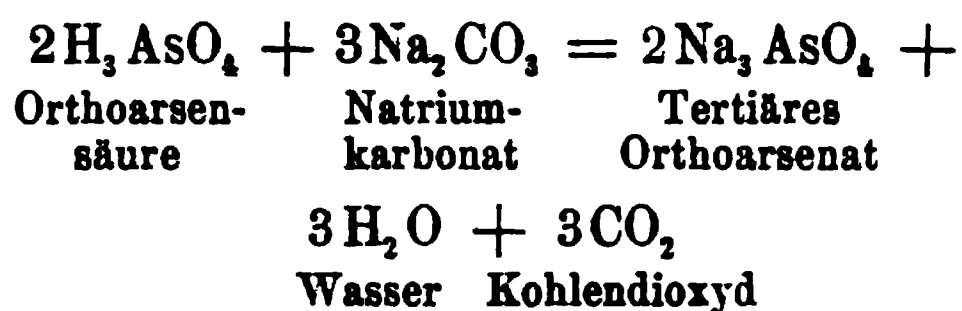
1). beim Schmelzen von Arsensäure mit überschüssiger Soda, entsprechend der Gleichung:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 510 und 511.

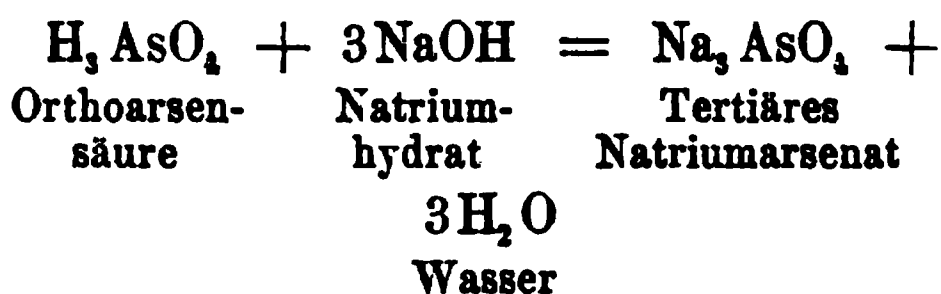
<sup>2)</sup> „ Bd. I Seite 712.

<sup>3)</sup> „ Erkl. 512.



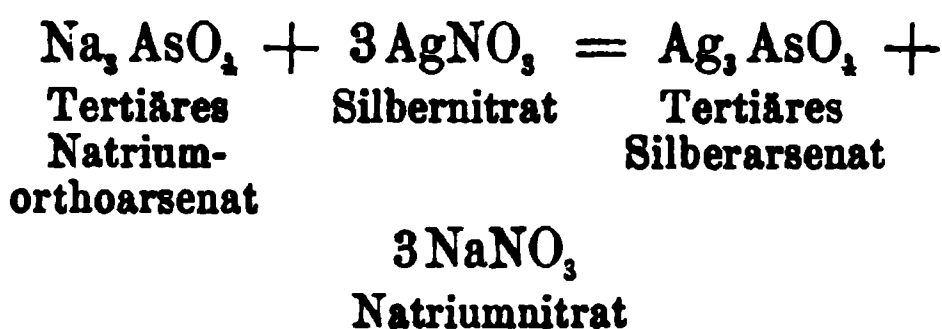


2). auf Zusatz von Aetznatron zu einer wässrigen Lösung von Arsensäure:



**Erkl. 513.** 100 Teile Wasser von 15° lösen etwa 29 Teile des wasserhaltigen tertiären Natriumarsenats ( $\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ ).

Dasselbe kristallisiert aus Wasser als Hydrat von der Formel  $\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  in luftbeständigen Kristallen, welche alkalisch reagieren, bei 76° schmelzen, in Wasser leicht löslich<sup>1)</sup> sind und das spezifische Gewicht 1,762 besitzen. Wie alle löslichen Orthoarsensäuresalze, wird es von Silbernitrat gemäss der Gleichung:

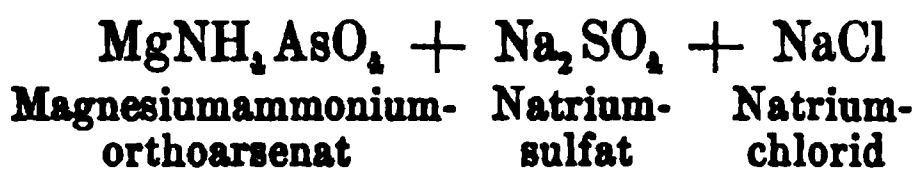


**Erkl. 514.** In den Laboratorien wird jederzeit eine Mischung von Magnesiumsulfat, Salmiak und Ammoniak als sog. Magnesiamixtur vorrätig gehalten und zum Nachweis von Arsenverbindungen auf nassem Wege benutzt.

in rotbraunes Silberarsenat, ferner durch eine Mischung von Magnesiumsulfat- und Ammoniumchloridlösung<sup>2)</sup> (mit Ammoniumhydroxyd) nach folgender Gleichung:



**Erkl. 515.** Das sekundäre Natriumarsenat wird unter anderem noch „einfachsaures Natriumarsenat“ genannt; es ist aber zu beachten, dass dieses Salz, ähnlich dem Dinatriumphosphat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) neutral reagiert.



in weisses, sehr schwer lösliches Magnesiumorthoarsenat übergeführt.

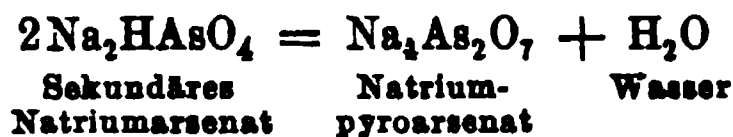
b). Das sekundäre Natriumarsenat oder Dinatriumorthoarsenat<sup>3)</sup> =  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  wird gewonnen, wenn Natriumkarbonat so lange einer heissen Arsensäurelösung hinzugesetzt wird, als Kohlendioxydentwicklung stattfindet. Die Umsetzung nimmt dann folgenden Verlauf:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 513.

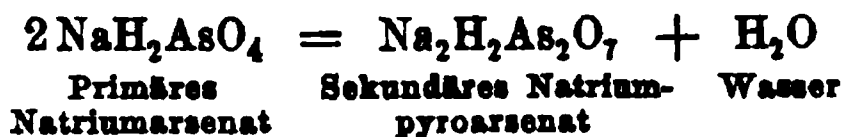
<sup>2)</sup> „ „ 514.

<sup>3)</sup> „ „ 515.

**Erkl. 516.** Die Natriumsalze der Pyroarsensäure und Metaarsenigsäure sind nur wenig untersucht. Das gesättigte pyroarsensaure Natrium ( $\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7$ ) wird durch starkes Erhitzen von sekundärem Natriumarsenat gemäss der Gleichung:

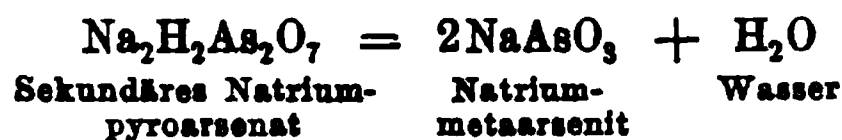


dargestellt und das sekundäre pyroarsensaure Natrium ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{As}_2\text{O}_7$ ) bildet sich stets beim schwachen Erhitzen des primären Natriumarsenats nach folgender Gleichung:

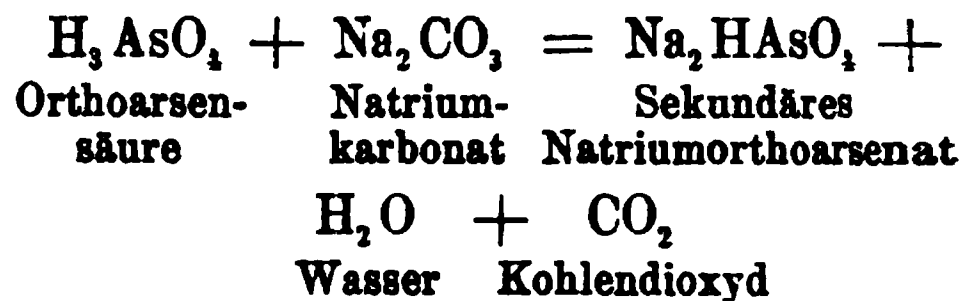


Diese Salze der Pyroarsensäure sind in reiner Form nicht erhalten worden, weil sie gegen Wasser sehr unbeständig sind und meist in die entsprechenden Orthoarsensäuresalze zurückverwandelt werden.

Schliesslich ist noch aus dem sekundären Natriumpyroarsenat durch schwaches Glühen das metaarsenigsäure Natrium ( $\text{NaAsO}_2$ ) dargestellt, welches nach folgender Gleichung entsteht:

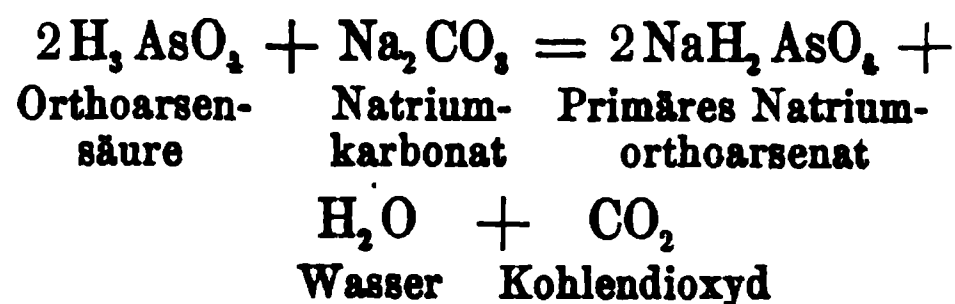


**Erkl. 517.** Von den arsensauren Natriumsalzen findet nur das sekundäre Salz ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ ) praktische Verwendung, und zwar dient es in einigen Ländern als Fixiermittel für Beizen in der Kattundruckerei (für Deutschland ist der Gebrauch dieses Salzes untersagt).

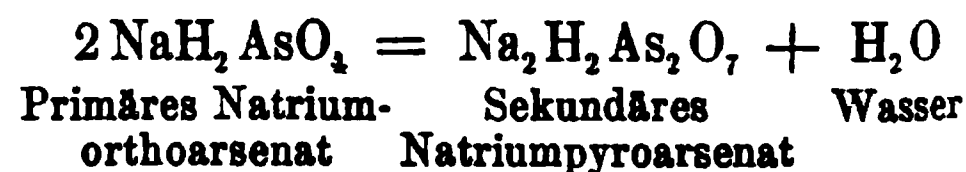


Dasselbe scheidet sich beim Eindunstenlassen einer so gewonnenen Lösung je nach der herrschenden Temperatur mit grösserem oder geringerem Wassergehalte aus; unterhalb  $18^\circ$  entsteht das an der Luft leicht verwitternde Hydrat von der Formel  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ , oberhalb dieser Temperatur scheidet sich das luftbeständige Salz:  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  aus, deren spezifische Gewichte 1,67 bzw. 1,87 betragen. Das mit 5 Molekullen Wasser kristallisierende Salz schmilzt beim Erhitzen in seinem Kristallwasser und verliert dasselbe erst bei  $200^\circ$ . Bei stärkerem Erhitzen geht es in gesättigtes Natriumpyroarsenat über.

c). Das primäre Natriumarsenat =  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4$  wird auf Zusatz von soviel Sodalösung zu einer Orthoarsensäurelösung erhalten, als nachfolgender Gleichung entspricht:



Dieses Salz kristallisiert aus seinen wässerigen Lösungen mit 2 Molekullen Wasser ( $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ), besitzt das spezifische Gewicht 2,535 und ist in Wasser sehr leicht löslich. Es zeigt die gleichen Eigenschaften, wie das entsprechende Kaliumsalz, und verwandelt sich, wie dieses, beim Erhitzen auf etwa  $180^\circ$  unter Wasserverlust in sekundäres pyroarsensaures Natrium entsprechend der Gleichung:



Die Natriumsalze <sup>1)</sup> der Arsensäuren finden nur äusserst beschränkte Anwendung ausschliesslich in der Färberei <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 516. <sup>2)</sup> Siehe Erkl. 517.

### 34). Ueber die Natriumsalze der Antimonsäuren.

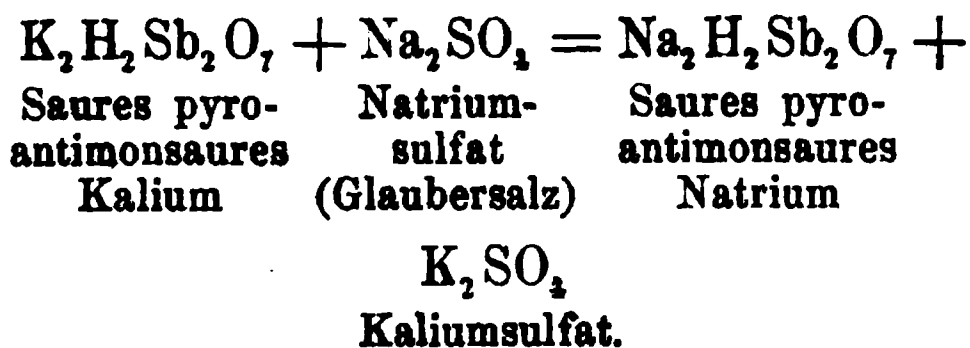
**Frage 152.** Was ist von den antimonsauren Natriumsalzen hervorzuheben?

**Erkl. 518.** Natriumsalze der Metaantimonsäure ( $\text{HSbO}_3$ ) sind mit Gewissheit nicht bekannt; auch das neutrale pyroantimonsaure Natrium ist bis jetzt noch nicht sicher erhalten.

**Erkl. 519.** Ueber die Anwendung des Kaliumpyroantimoniats als Reagens auf Natriumverbindungen vgl. Erkl. 238.

**Erkl. 520.** 100 Teile Wasser lösen bei  $100^\circ$  nur  $\frac{2}{7}$  Teile des sauren pyroantimonsauren Natriums.

**Antwort.** Von den antimonsauren Natriumsalzen ist bis jetzt nur<sup>1)</sup> das saure pyroantimonsaure Natrium von der Zusammensetzung  $= \text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  eingehender untersucht. Dasselbe entsteht, wenn Lösungen von Natriumsalzen mit solchen von Kaliumpyroantimoniat<sup>2)</sup> vermischt werden; z. B. scheidet letztere Verbindung aus Natriumsulfatlösungen das gesamte Natrium als pyroantimonsaures Natrium im Sinne folgender Gleichung aus:



Dasselbe kristallisiert mit sechs Molekulan Wasser ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$ ), wird bei  $200^\circ$  erst völlig wasserfrei und ist selbst in kochendem Wasser äusserst schwer löslich<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 518.

<sup>2)</sup> „ „ 519.

<sup>3)</sup> „ „ 520.

### 35). Ueber die borsauen Natriumsalze, die Natriumborate.

**Frage 153.** Was ist von den borsauen Natriumsalzen anzuführen?

**Erkl. 521.** Der Borax findet sich natürlich in einigen Seen Kaliforniens, Persiens, Thibets u. s. w. Als krustenförmige Masse unter den Namen: „Tinkal, Tinkana, Swaga, Pounxa“ wurde dieser natürliche Borax früher von Indien hauptsächlich in grossen Mengen exportiert und bildete lange Zeit hindurch das alleinige Material zur Darstellung von reinem sog. raffiniertem Borax. Das Reinigen (Raffinieren) geschah vorwiegend in Venedig, von wo derselbe alsdann unter der Bezeichnung: „Venetianischer Borax“ oder „Borax veneta“ weiter importiert wurde. Jetzt wird fast der gesamte Borax aus der toskanischen Borsäure auf sehr einfachem und daher äusserst billigem Wege dargestellt. —

**Antwort.** Von Natriumsalzen der verschiedenen Borsäuren ist nur das tetrabor-saure oder pyroborsaure Natrium ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) sowie das metabor-saure Natrium ( $\text{NaBO}_2$ ) eingehender untersucht.

Das pyroborsaure Natrium, Natrium-pyroborat oder der Borax<sup>1)</sup> ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) entsteht beim Vermischen von heisser, wässriger Sodalösung mit der erforderlichen Menge Borsäure<sup>2)</sup> gemäss der Gleichung:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 521.

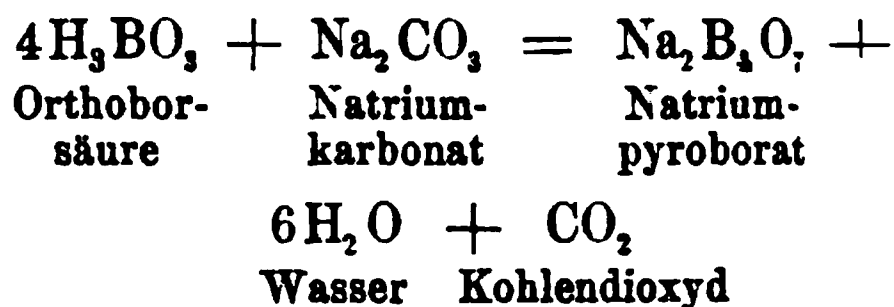
<sup>2)</sup> „ „ 522.

Von fremden Namen des pyroborsauren Natriums sind noch zu erwähnen: latein. = Natrium biboracicum, Boras sodicum; engl. = Biborate of soda; französ. = Biborate de soude, Chryso-colle, Bauracon, Sel de Perse; dänisch, holländ. und schwed. = Borax; arabisch = Baurach; chinesisch = Pin-cha; spanisch = Borraj, Anticar; indisch = Sohaga; italien. = Borace minerale; persisch = Tunkar; russisch = Bor-nokislie natr; im Sanskrit = Tunkana; im Tamil = Vengarum; türkisch = Ténékiar.

**Erkl. 522.** Zur technischen Gewinnung von Borax aus Borsäure ( $H_3BO_3$ ) wird kristallisierte oder kalzinierte Soda in grossen, eisernen, mit Deckeln verschliessbaren Kesseln unter gleichzeitigem Einblasen von Wasserdampf aufgelöst und in die so erhaltene Lösung, welche fort-dauernd bei einer Temperatur von  $100^\circ$  erhalten wird, rohe, etwa 76% ige Borsäure durch ein weites, in die Flüssigkeit eintauchendes Rohr eingetragen und zwar in kleinen Quantitäten, um ein Uebersteigen infolge des entweichenden Kohlendioxyds zu vermeiden. Letzteres, dem wegen des Ammoniakgehalts der rohen Borsäure sehr viel Ammonkarbonat beigemengt ist, wird durch besondere, mit Schwefelsäure gefüllte Behälter geleitet, in welchem das Ammoniak unter Bildung von Ammonsulfat absorbiert wird. Die nach dem Eintragen der erforderlichen Menge Borsäure entstehende Flüssigkeit wird etwa zwölf Stunden stehen gelassen und darauf die klare Lösung in Kristallisiergefässe überführt, in denen nach drei bis vier Tagen der Borax fast vollständig in Form grosser Kristalle sich ausscheidet. Diese liefern nach einmaligem Umkristallisieren aus siedendem Wasser (unter Zusatz von etwas Soda) den reinen, prismatischen Borax ( $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$ ). — Geschichtliches über den Borax, namentlich über die Entdeckung seiner Zusammensetzung vergl. Bd. I, Erkl. 2068.

**Erkl. 523.** Im Lateinischen heisst der gebrannte oder calcinierte Borax = Borax usta (von ustus = gebrannt, also gebrannter Borax); im Englischen = Skuming borax und im Französischen = Borax spongieux.

**Erkl. 524.** Zur Darstellung von Boraxperlen schmilzt man calcinierten Borax mittels eines Lötrohrs in dem Ohr eines Platindrahts zu einem klaren Glasflusse und bringt in diesen eine winzige Spur des zu untersuchenden Oxyds, Salzes oder Metalls, falls diese beim Erhitzen Oxyde geben, und schmilzt von neuem. Die jetzt auftretende Färbung lässt das Vorhandensein bestimmter Metalle mehr oder weniger scharf erkennen. So geben z. B. Cobaltverbindungen ein blaues, Chromverbindungen ein grünes Glas.



oder durch Zusammenschmelzen von Borsäure mit der entsprechenden Sodamenge, wobei im Sinne der letzten Gleichung ebenfalls das pyroborsaure Natrium erhalten wird.

Der gewöhnliche Borax kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 Molekulan Kristallwasser ( $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$ ) in grossen monoklinen Prismen (sog. prismatischer Borax). Derselbe ist in warmem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich, in Alkohol unlöslich und besitzt das spezifische Gewicht 1,71. In wässriger Lösung reagiert er schwach alkalisch.

Ausser dem prismatischen Borax existiert noch der sog. oktaedrische Borax (nach älterer Bezeichnung), welcher sich aus gesättigten Boraxlösungen, die auf etwa  $70^\circ$  erwärmt sind, abscheidet. Derselbe enthält nur fünf Molekule Wasser ( $Na_2B_4O_7 + 5H_2O$ ) und kristallisiert nicht in Oktaedern, wie man früher angenommen hat, sondern in harten Rhomboedern, die beim Liegen an der Luft trübe werden und langsam in die prismatische Modifikation übergehen. Im übrigen zeigt er die gleichen Eigenschaften, wie der prismatische.

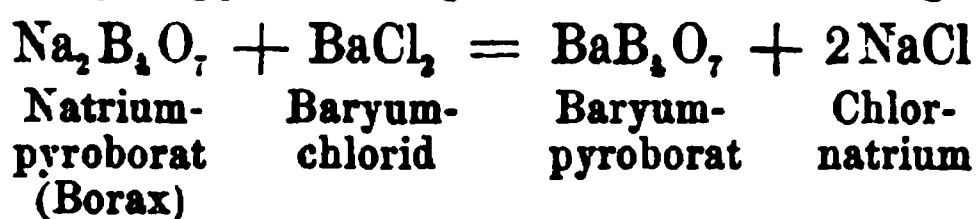
Beide Salze blähen sich beim Erhitzen stark auf, indem sie ihr Wasser verlieren und in eine poröse (wasserfreie), weisse Masse, den sog. gebrannten oder calcinierten Borax<sup>1)</sup>, übergehen, welcher, stärker erhitzt, bei ca.  $560^\circ$  zu einer durchsichtigen Masse schmilzt. In dieser glasartigen Form besitzt der Borax die Eigenschaft, beim Schmelzen zahlreiche Metalloxyde aufzulösen unter Bildung charakteristisch gefärbter Gläser oder Perlen<sup>2)</sup> (Boraxperlen), worauf seine Anwendbarkeit in der analytischen Chemie sowie zur Darstellung bestimmter Schmelzfarben beruht<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 523.

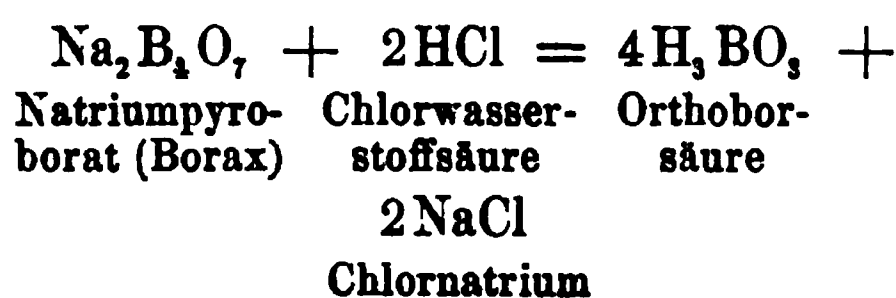
<sup>2)</sup> „ „ 524.

<sup>3)</sup> „ „ 525.

In wässriger Boraxlösung erzeugt Chlorbaryum einen weissen Niederschlag von Baryumpyroborat gemäss der Gleichung:

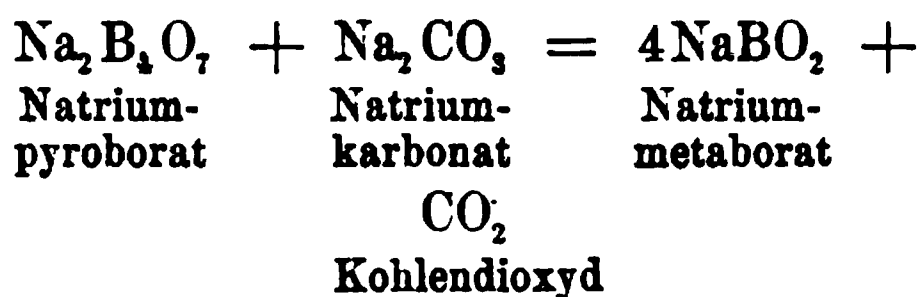


Von Säuren wird der Borax beim Eindampfen seiner Lösung völlig zersetzt; z. B. entsteht bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure nach der folgenden Gleichung:

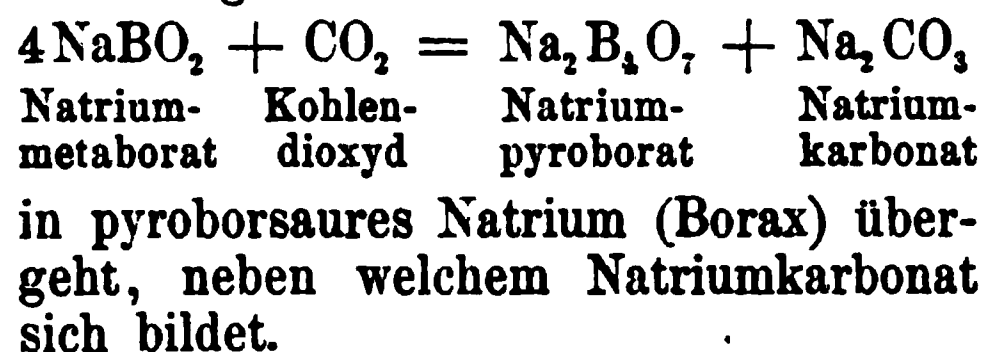


neben Orthoborsäure Natriumchlorid, die beim völligen Eindampfen im Rückstande enthalten sind.

Das **neutrale metaborsaure Natrium**<sup>1)</sup> ( $\text{NaBO}_2$ ) entsteht<sup>2)</sup>, wenn Borax mit Soda zu gleichen Molekulan zusammen geschmolzen wird:



Aus einer Auflösung dieser Schmelze in Wasser scheidet sich das neutrale metaborsaure Natrium ( $\text{NaBO}_2$ ) als wasserhaltiges Salz von der Formel  $\text{NaBO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  in säulenförmigen Kristallen aus, welche beim Erhitzen in ihrem Kristallwasser schmelzen und bei höherer Temperatur einen schaumigen Rückstand hinterlassen. In Lösung sowie in trockenem Zustande nimmt dieses Salz äusserst leicht aus der Luft Kohlendioxyd auf, wobei es langsam im Sinne folgender Gleichung:

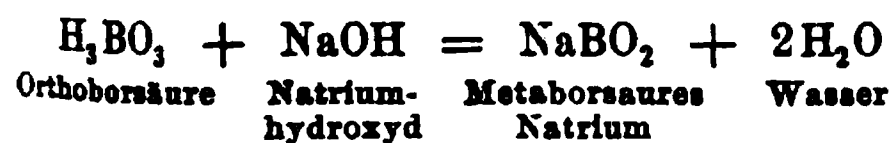


**Erkl. 525.** Für den schnellen Nachweis der Borate eignen sich folgende Methoden am besten:

Man übergiesst das betreffende zu prüfende Salz mit konzentrierter Schwefelsäure und fügt Alkohol hinzu; brennt letzterer mit grüner Flamme, so ist ein borsaures Salz vorhanden. Oder man säuert die zu untersuchende Lösung mit Salzsäure schwach an und taucht in dieselbe einen Kurkumapapierstreifen; ist ein borsaures Salz zugegen, so nimmt der Papierstreifen beim langsamen Trocknen braune Farbe an.

**Erkl. 526.** Ueber die Eigenschaften der Metaborsäure (Borylhydrat) vergl. Bd I, Antw. auf Frage 815, Seite 773.

**Erkl. 527.** Wie in Bd. I, Erkl. 2109 angegeben ist, bildet sich metaborsaures Natrium auch beim Eindampfen einer Lösung von Orthoborsäure mit Alkalihydroxyd nach folgender Gleichung:



**Erkl. 528.** Die Metaborate haben keinerlei praktische Bedeutung.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 526.

<sup>2)</sup> „ „ 527 und 528.



**Frage 154.** Welche Anwendung findet der Borax?

**Erkl. 529.** Das Löten metallener, z. B. kupferner Gegenstände findet in folgender Weise statt: Man reibt das gefeilte Lot mit Borax und Wasser zu einem Brei, bringt denselben zwischen die zu lötenden Metallstücke, welche dann fest zusammengepresst und mittels Kohlenfeuers an der Lötstelle so stark erhitzt werden, dass das Lot schmilzt und mit den blanken Metallteilen beiderseits sich vereinigt, was hauptsächlich dadurch ermöglicht ist, dass der Borax die beim Erhitzen entstehenden Oxyde löst und so die zu lötenden Metallflächen blank bleiben.

**Erkl. 530.** Bei der hüttenmännischen Gewinnung der Metalle aus ihren Erzen wirkt der Borax insofern, als er mit den nicht reduzierbaren Oxyden, mit der Gangart, zu einer glasigen Silikatschlacke zusammenschmilzt und auf diese Weise einerseits die Vereinigung des reduzierten Metalls zu einem Regulus beschleunigt, andererseits das reduzierte Metall vor dem Luftzutritt, d. h. vor Oxydation durch die glasige Boraxschlacke geschützt wird.

**Antwort.** Der Borax findet eine sehr vielseitige Anwendung. Ausser in der analytischen Chemie zum qualitativen Nachweis gewisser Metalle, dient derselbe hauptsächlich zum Löten<sup>1)</sup> schwer schmelzbarer Metallstücke, namentlich für Gold, Silber, Eisen und Kupfer, ferner als Flussmittel in der Metallurgie<sup>2)</sup>, zur Bereitung von Glasflüssen, von Schmelzfarben in der Porzellan- und Glasmalerei. Im Haushalte benutzt man ihn zum Steifen und Glänzendmachen der Wäsche und bisweilen zum Konservieren, besonders von Milch.

Als Arzneimittel wird der Borax zur Zeit nicht mehr häufig verwandt.

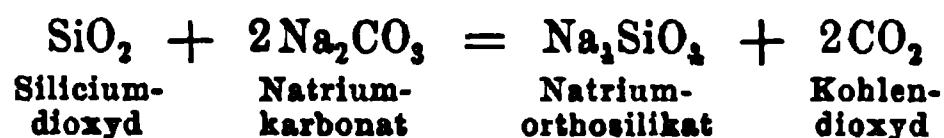
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 529.

<sup>2)</sup> „ „ 530.

### 36). Ueber die kieselsauren Natriumsalze, die Natriumsilikate.

**Frage 155.** Wie werden die Natriumsilikate dargestellt, welche Eigenschaften besitzen und welche Verwendung finden dieselben?

**Erkl. 531.** Beim Zusammenschmelzen von 1 Molekul Siliciumdioxyd mit 50 Molekulan, also einem enormen Ueberschusse Soda, soll das Natriumorthosilikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) entstehen, welches sich im Sinne folgender Gleichung gebildet haben würde:



Ob aber dieses Silikat wirklich existiert, ist nicht sicher festgestellt.

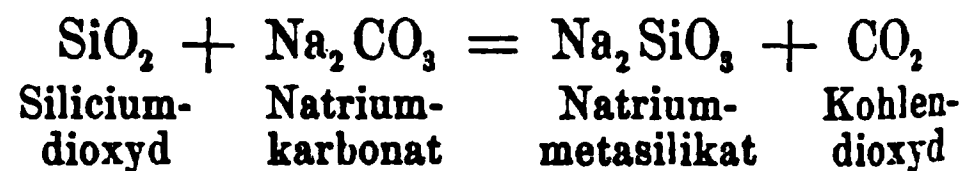
**Antwort.** Von den in verschiedenen Mineralien (Feldspat, Glimmer u. s. w.) vorkommenden kieselsauren Natriumsalzen<sup>1)</sup> sind bis jetzt nur die folgenden zwei näher untersucht:

1).  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  = Natriummetasilikat,

2).  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  = Natriumtetrasilikat.

1). Das Natriummetasilikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) wird erhalten:

a). in wasserfreier Form durch Zusammenschmelzen gleicher Molekule Siliciumdioxyd und Soda bei hoher Temperatur gemäss der Gleichung:



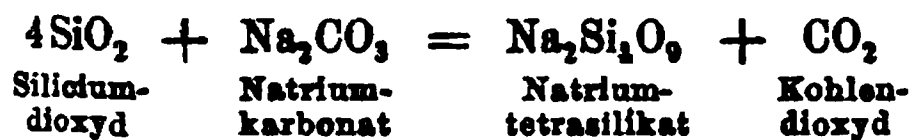
b). als wasserhaltiges Salz durch Auflösen von Siliciumdioxyd in Natronlauge bei Anwendung von einem Molekule  $\text{SiO}_2$  auf 2 Molekule Natriumhydrat:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 531.

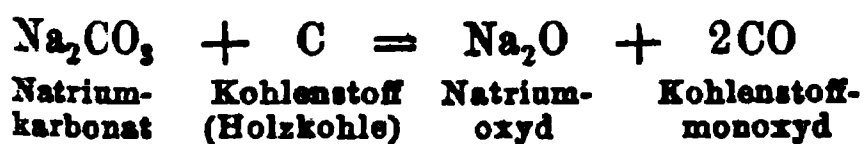


**Erkl. 532.** Ueber die Entdeckung und Erkennung des Wasserglases vergl. Erkl. 241 c. — Das lösliche Natriumsilikat heisst lateinisch = Natrium silicicum, die Lösung, das sog. Natronwasserglas: Liquor natri silicici. Im Englischen wird es „Soluble glass, Sodice silicate“ und im Französischen „Silicate de soude“ genannt.

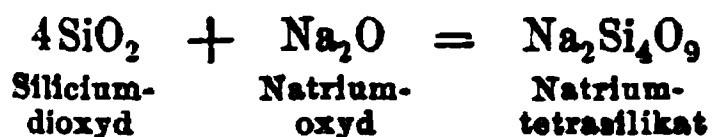
**Erkl. 533.** Der Zusatz von Holzkohle bei der Gewinnung des Natriumtetrasilikats aus Sand und Soda soll eine leichtere Zersetzung der Soda und dadurch eine Beschleunigung des Prozesses bewirken, indem ausser der normalen Reaktion:



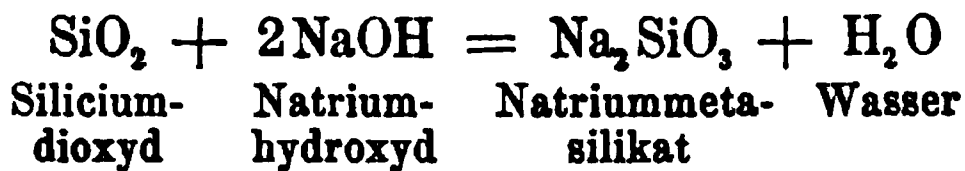
durch das nach der Gleichung:



entstehende Natriumoxyd noch folgende Nebenreaktion hervorgerufen wird:

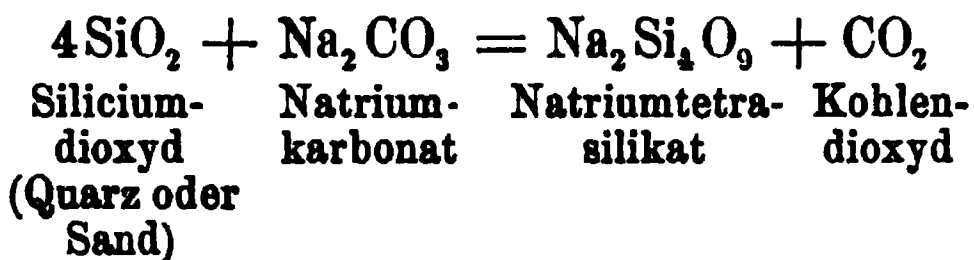


**Erkl. 534.** Mit Vorteil wendet man jetzt eine Mischung von Natrium- und Kaliumwasserglas als sog. Doppelwasserglas an, welches entweder durch Vermischen der beiden Wasserglaslösungen oder durch Schmelzen von 100 Teilen Quarz, 28 Teilen gereinigter Pottasche, 22 Teilen Soda und 6 Teilen Kohlenpulver gewonnen wird. Dasselbe ist bedeutend leichter schmelzbar als jedes der beiden anderen.



Wie die analoge Kaliumverbindung bildet das wasserfreie Natriummetasilikat eine glasartige, an der Luft zerfliessliche Masse und das nach b). entstehende Metasilikat scheidet sich beim Verdunsten der obigen Lösung in grossen Kristallen von der Formel:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$  aus.

2). Das Natriumtetrasilikat oder Natriumwasserglas<sup>1)</sup> =  $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ , welches von *Fuchs* entdeckt worden ist, bildet sich beim Zusammenschmelzen von 45 Teilen Quarz oder Sand mit 23 Teilen kalzinierter Soda unter Zusatz von 3 Teilen Holzkohlenpulver<sup>2)</sup> nach folgender Gleichung:



und bildet eine durchsichtige Masse, die in pulverisiertem Zustande sich in kochendem Wasser leicht zu einer syrupösen Flüssigkeit, der Natronwasserglaslösung, auflöst.

Das Natriumwasserglas, welches aus der obigen Schmelze durch Auflösen in kochendem Wasser und Ausfällen der stark konzentrierten Lösung mittels absoluten Alkohols gewonnen wird, scheidet sich als eine schnell pulverförmig werdende Gallerte aus, die sich in Wasser leicht löst.

Das Natriumwasserglas<sup>3)</sup> findet die gleiche Anwendung wie das Kaliumwasserglas; es dient also hauptsächlich zur Anfertigung feuerfester Stoffe aus Holz, Leinwand, Papier etc. zur Herstellung der künstlichen Steine, als Kitt für Porzellan, Glas und Steine, als Fixierungsmittel in der Stereochromie, als Albuminsurrogat in der Zeugdruckerei u. s. w.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 532.

<sup>2)</sup> „ „ 533.

<sup>3)</sup> „ „ 534.

## 5). Ueber das Lithium.

Symbol = Li. Atomgewicht = 7. Einwertig.

### 1). Ueber das Vorkommen des Lithiums im allgemeinen.

**Frage 156.** Wie findet sich das Lithium in der Natur?

**Erkl. 535.** Im Jahre 1817 hat *Arfvedson* im *Berzeliusschen* Laboratorium aus dem Mineral *Petalit* ein neues Alkali (Oxyd) abgetrennt, welches von ihm und *Berzelius* *Lithion* bezeichnet wurde (von dem griech. *λίθιος* (*litheios*) = steinern), weil sie glaubten, dass dieses neue Oxyd nur in Mineralien vorkomme; es gelang ihnen nämlich nicht, dasselbe in Pflanzen nachzuweisen.

**Erkl. 536.** Metallisches Lithium kann in der Natur nicht auftreten, da dasselbe die gleichen Eigenschaften, vor allem die gleich grosse Unbeständigkeit an der Luft besitzt, wie die übrigen Alkalimetalle<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Antw. auf Frage 7 und 87.

**Erkl. 537.** *Petalit* ist ein in Amerika (York, Massachusetts u. s. w.) sowie auf *Elba* vorkommendes Doppelsilikat von der Formel:  $3\text{Li}_2\text{SiO}_4 + 4\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ . *Triphylin* besitzt die Zusammensetzung:  $\text{Li}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Mn}(\text{PO}_4)_2$ , ist also ein Trilithiumnatriumeisenmanganorthophosphat. Ueber den *Lepidolith* oder *Lithionglimmer* vergl. Erkl. 248.

Von diesen Mineralien enthält der *Petalit* etwa 3%, der *Triphylin* bis zu 7% und der *Lepidolith* ungefähr 3% *Lithion* oder *Lithiumoxyd*.

**Erkl. 538.** Nach *Bunsen* soll das Wasser der *Murquelle* in *Baden-Baden* 0,295 g *Chlorlithium* ( $\text{LiCl}$ ) im Liter enthalten.

**Erkl. 539.** In der Ackererde findet sich das Lithium in Form von leicht löslichen Salzen, wie *Lithiumchlorid*, -nitrat, -sulfat u. s. w., welche aus dem beim Zerfall lithiumhaltiger Mineralien<sup>2)</sup> entstandenen (schwerlöslichen) *Lithiumkarbonat* durch den Einfluss der im Boden vorkommenden Säuren (*Chlorwasserstoffsäure*, *Salpetersäure*, *Schwefelsäure* u. s. w. gebildet worden sind.

<sup>2)</sup> Siehe Erkl. 19.

**Erkl. 540.** Von den verschiedenen Tabaksorten sind im allgemeinen die deutschen und kolumbischen reicher, die nordamerikanischen und brasilianischen ärmer an *Lithiumverbindungen*.

**Erkl. 541.** Auf spektralanalytischem Wege ist es gelungen, im Fleisch, im Blut und in der Milch vieler Tiere *Lithium* nachzuweisen.

**Antwort.** Verbindungen des *Lithiums*<sup>1)</sup> kommen in der Natur sehr verbreitet, aber immer nur in geringen Mengen vor<sup>2)</sup>, teils — und dann meist in Gemeinschaft mit *Kalium*-, *Natrium*-, *Rubidium*- und *Caesiumverbindungen* — in vielen Mineralien (*Petalit*<sup>3)</sup>, *Triphylin*<sup>4)</sup>, *Lepidolith*<sup>5)</sup> u. a.), teils ist es in noch geringeren Quantitäten in fast allen Solquellen und Mineralwassern enthalten, z. B. in denen von *Baden-Baden*<sup>6)</sup>, *Dürkheim*, *Homburg*, *Kissingen*, *Kreuznach*, *Karlsbad*, *Marienbad* u. s. w. Ferner findet es sich in Form bestimmter einfacher Verbindungen in einigen Ackererden<sup>7)</sup> und gewissen darauf wachsenden Pflanzen. Auch sonst ist es aufs sicherste in zahlreichen Pflanzen, wie im Getreide, in der Weinrebe, im Thee, Kaffee, Tabak<sup>8)</sup> und im Seetang nachgewiesen. Selbst das Meerwasser enthält in geringen Mengen *Lithiumverbindungen*. Von hohem Interesse ist schliesslich das Vorkommen derselben im Tierorganismus<sup>9)</sup>, welchem es mit den zur Nahrung verbrauchten lithiumhaltigen Pflanzen zugeführt wird.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 535.

<sup>2)</sup> " " 536.

<sup>3)</sup> " " 537.

<sup>4)</sup> " " 538.

<sup>5)</sup> " " 539.

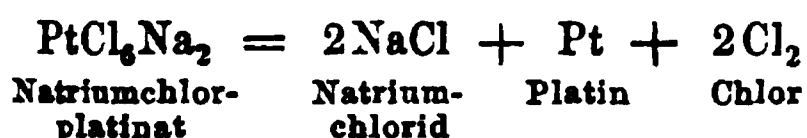
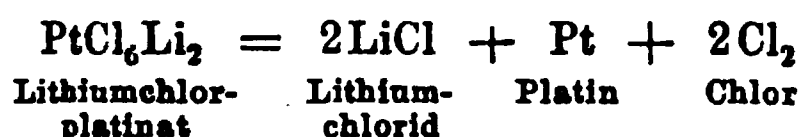
<sup>6)</sup> " " 540.

<sup>7)</sup> " " 541.

## 2). Ueber die Gewinnung des Lithiums im allgemeinen.

**Frage 157.** Auf welche Weise wird das Lithium gewonnen?

**Erkl. 542.** Von sonstigen Methoden zur Trennung des Lithiums in seinen Verbindungen von den anderen Alkalimetallen sei noch die folgende kurz erwähnt: Man führt die verschiedenen in einem Gemische enthaltenen Alkalisalze in ihre chlorwasserstoffsaurer Salze oder Chloride über und behandelt diese mit Platinchloridlösung. Dadurch werden als schwerlösliche Platindoppelsalze (über deren Zusammensetzung (vergl. Erkl. 250) Kalium, Rubidium und Caesium ausgefällt, während die leicht löslichen Chlorplatinate von Lithium und Natrium in Lösung bleiben. Letztere werden zur Trockne eingedampft und der Rückstand geglüht; dadurch werden die Lithium- und Natriumsalze unter Abscheidung von Platin und Chlorentwicklung gemäss den Gleichungen:



in Lithium- bzw. Natriumchlorid verwandelt; diese gehen beim Behandeln des Glührückstandes mit Wasser in Lösung und bleiben beim Eindampfen allein übrig. Beide können schliesslich durch Behandeln mit starkem Weingeist oder Aetherweingeist, von welchem nur das Lithiumchlorid gelöst wird, leicht getrennt werden.

**Frage 158.** Wie gewinnt man metallisches Lithium?

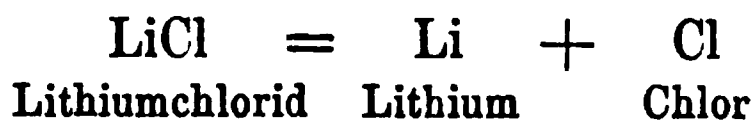
**Erkl. 543.** Während *Arfredson* und *Gmelin* durch Elektrolyse kein Lithium erhalten konnten und es *Davy* nicht gelang, dasselbe in einer zur Untersuchung ausreichenden Menge abzuscheiden, haben *Bunsen* und *Matthiessen* 1855 dasselbe in grösserer Menge isoliert und zuerst eingehender untersucht.

**Erkl. 544.** Lithium lässt sich nicht wie die anderen Alkalimetalle durch Glühen seines Carbonats mit Kohle oder durch Glühen seines Hydroxyds mit Eisen gewinnen, weil es für sich selbst bei Rotglut nicht flüchtig ist und nur bei allerstärkster Rotglut, und dann nur im Wasserstoffstrome, verflüchtigt werden kann.

**Antwort.** Das Lithium (Li) wird ausschliesslich aus den lithiumhaltigen Mineralien gewonnen<sup>1)</sup>. Zu diesem Zwecke werden letztere durch Säuren oder durch Glühen mit Kalk und darauf folgende Behandlung mit Säuren zersetzt. Die in beiden Fällen erhaltenen sauren Lösungen werden nach bestimmten Vorschriften derartig verarbeitet, dass alle anderen Metalle beseitigt werden und nur die Alkalimetalle in Form ihrer Salze zurückbleiben. Diese werden alsdann in Carbonate übergeführt und zwar deswegen, weil das kohlensaure Lithium infolge seiner Schwerlöslichkeit in Wasser leicht von den übrigen kohlensaurer Alkalien getrennt werden kann. Das auf diese Weise gewonnene Lithiumkarbonat bildet den Ausgangspunkt zur Darstellung der anderen Lithiumsalze, besonders des Chlorkaliums, und aus letzterem lässt sich weiter das metallische Lithium abscheiden.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 542.

**Antwort.** Das metallische Lithium ist bisher nur auf elektrolytischem Wege aus Lithiumchlorid mittels eines galvanischen Stroms erhalten<sup>1)</sup> worden. Durch letzteren wird das Chlorkalium im Sinne folgender Gleichung:



in seine Bestandteile gespalten. Um auf diesem Wege Lithium zu gewinnen, wird das reine Lithiumchlorid in einem Porzellantiegel geschmolzen und durch die geschmolzene Masse ein aus etwa sechs Kohle-Zinkelementen entwickelter Strom geleitet, wobei der positive Pol

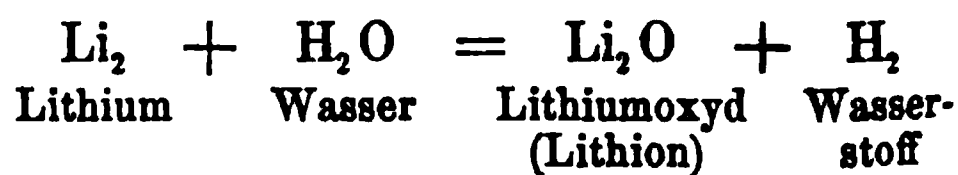
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 543 und 544.

zweckmässig in einem Cylinder aus Gas-  
kohle endigt und als negativer Pol ein  
dünner Eisendraht benutzt wird. Um  
letzteren setzt sich, wenn der Strom ge-  
schlossen ist, in wenigen Minuten das  
Lithium in Form eines sog. Regulus ab,  
der von einer dünnen Chlorlithiumschicht  
bedeckt und auf diese Weise vor Oxy-  
dation geschützt ist, wenn das elektro-  
lytisch abgeschiedene Lithium aus der  
Lithiumchloridschmelze herausgenommen  
und in Steinöl gebracht wird. Hier wird  
die aus Chlorlithium bestehende Schicht  
abgekratzt und so ein Regulus von rei-  
nem, weissem, metallischem Lithium ge-  
wonnen.

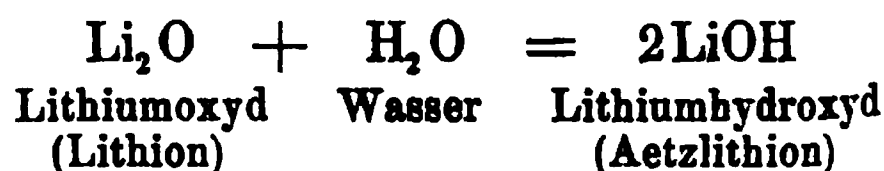
### 3). Ueber die Eigenschaften des Lithiums im allgemeinen.

**Frage 159.** Durch welche Eigen-  
schaften ist das Lithium charakterisiert?

**Antwort.** Das Lithium (Li) ist in reinem  
Zustande ein silberweisses Metall, welches  
an der Luft gelblich anläuft. Sein spe-  
zifisches Gewicht ist 0,5936; demnach  
ist es das leichteste<sup>1)</sup> der Metalle. Es  
ist härter als Kalium und Natrium und  
kann wegen seiner Zähigkeit wie Blei  
zu Draht ausgezogen werden. Es schmilzt<sup>2)</sup>  
erst bei 180° und lässt sich nur bei  
stärkster Rotglut im Wasserstoffstrome  
verflüchtigen. An der Luft oxydiert es  
sich langsam, beim Erhitzen verbrennt  
es gegen 200° ruhig mit sehr intensivem,  
weissem Lichte. Auf Wasser geworfen  
oxydiert es sich, ohne zu schmelzen und  
ohne sich zu entzünden, gemäss der  
Gleichung:



zu Lithiumoxyd (Lithion), welches von  
Wasser — indessen äusserst langsam —  
zu Lithiumhydrat gelöst wird:



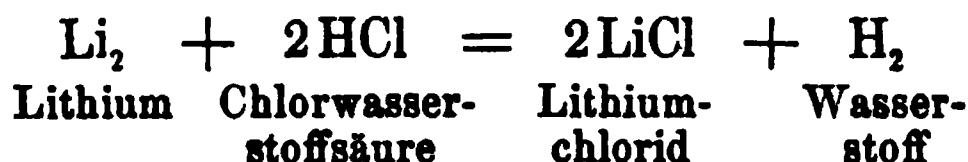
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 545.

<sup>2)</sup> „ „ 546.

**Erkl. 545.** WegenseinerLeichtigkeit schwimmt  
das metallische Lithium selbst auf Steinöl.

**Erkl. 546.** Von den übrigen Alkalimetallen  
schmilzt Rubidium bei 38°, Kalium bei 62,5°  
und Natrium bei 95°.

In Chlorgas, Brom-, Jod- und Schwefeldampf verbrennt es mit lebhaftem Glanze. Von verdünnten Säuren wird es unter starker Gasentwicklung aufgelöst, z. B. von Chlorwasserstoffsäure nach folgender Gleichung:



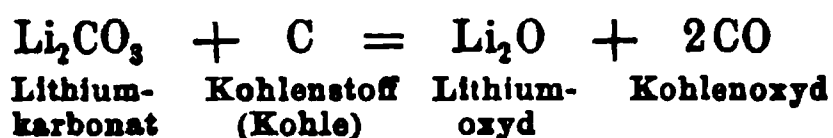
in lösliches Chlorlithium unter Wasserstoffentwicklung verwandelt.

### 37). Ueber die Verbindungen des Lithiums im allgemeinen.

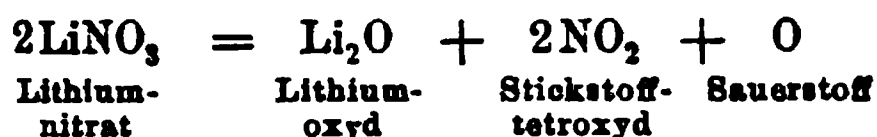
**Frage 160.** Welche Lithiumverbindungen sind eingehender untersucht?

**Erkl. 547.** Die Lithiumsalze sind fast sämtlich in Wasser, zum Teil auch in Weingeist oder Aetherweingeist leicht löslich ( $\text{LiCl}$  und  $\text{LiNO}_3$ ). Im Wasser schwer löslich sind nur Lithiumkarbonat und -phosphat. Zum Nachweise des Lithiums stellt man daher oft diese beiden durch ihre Schwerlöslichkeit charakterisierten Salze dar. Die flüchtigen Lithiumverbindungen erteilen, selbst in geringen Mengen, der nichtleuchtenden Bunsenschen Gasflamme eine karmoisinrote Färbung, welche durch Kaliumsalze verdeckt wird, beim Durchsehen durch ein Indigoprisma aber wieder deutlich erscheint. Das Spektrum des Lithiums und seiner Verbindungen zeigt eine intensiv rote Linie.

**Erkl. 548.** Das Lithiumoxyd ( $\text{Li}_2\text{O}$ )<sup>1)</sup>, welches beim Glühen von Lithiumkarbonat mit Kohle nach der Gleichung:



oder durch Glühen von Lithiumnitrat:



gewonnen wird, bildet eine weisse, kristallinische Masse, die sich in Wasser nur langsam zum Hydroxyd löst, sonst aber nicht weiter untersucht ist. — Es wird auch noch Lithion und Lithon genannt.

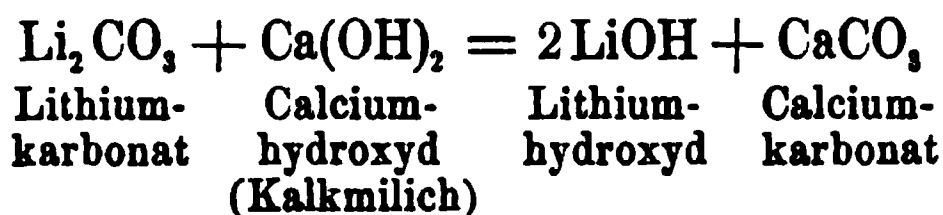
<sup>1)</sup> Siehe Antw. auf Frage 159.

**Erkl. 549.** Das Lithiumhydroxyd, wie überhaupt die Lithiumverbindungen, müssen im Silbertiegel geschmolzen werden, weil Platin von denselben stark angegriffen wird.

**Antwort.** Folgende wichtigeren Lithiumverbindungen<sup>1)</sup> sind genau untersucht:

- 1). Lithiumhydroxyd =  $\text{LiOH}$ ,
- 2).    „    nitrat    =  $\text{LiNO}_3$ ,
- 3).    „    karbonat =  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,
- 4).    „    chlorid    =  $\text{LiCl}$ ,
- 5).    „    bromid    =  $\text{LiBr}$ ,
- 6).    „    jodid    =  $\text{LiJ}$ ,
- 7).    „    sulfat    =  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,
- 8).    „    phosphat =  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ .

1). Das **Lithiumhydroxyd**, **Lithiumhydrat** oder **Aetzlithion**<sup>2)</sup> ( $\text{LiOH}$ ) wird durch längeres Kochen von Lithiumkarbonat mit überschüssiger Kalkmilch erhalten gemäss der Gleichung:



Nach dem Abfiltrieren und Eindampfen des so entstandenen Gemisches lässt es sich durch Glühen des Rückstandes (im Silbertiegel)<sup>3)</sup> in Form einer weissen Masse gewinnen<sup>4)</sup>, welche an der Luft keine Feuchtigkeit anzieht, in Wasser weniger löslich ist als Aetznatron und

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 547.

<sup>2)</sup> „    „    548.

<sup>3)</sup> „    „    549.

<sup>4)</sup> „    „    550.

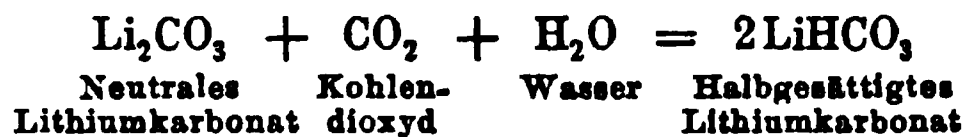
**Erkl. 550.** Beim Verdunstenlassen einer wässerigen Aetzlithionlösung im Vakuum scheidet sich das nur wenig hygroskopische Hydrat:  $\text{LiOH} + \text{H}_2\text{O}$  ab.

**Erkl. 551.** Das wasserfreie Lithiumnitrat, welches bei Temperaturen oberhalb  $10^\circ$  erhalten wird, ist mit Natriumsalpeter isomorph.

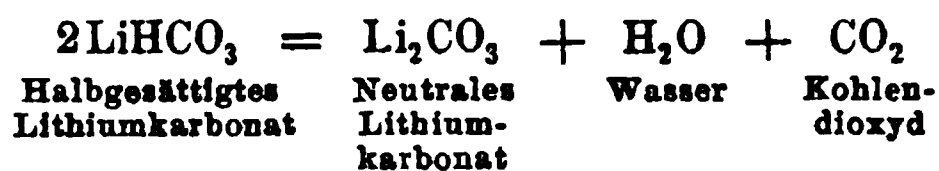
**Erkl. 552.** 100 Teile Wasser lösen bei  $20^\circ$  ca. 75,7 Teile wasserfreies Lithiumnitrat.

**Erkl. 553.** Um das Lithiumkarbonat völlig rein zu erhalten, löst man das mittels Alkalikarbonat gefällte Produkt in Salzsäure und behandelt die dabei entstehende Lösung nach dem Filtrieren mit einem Gemische von kohlensaurem Ammon und Salmiakgeist, filtriert den Niederschlag ab und wäscht denselben wiederholt mit Alkohol aus.

Oder man suspendiert  $5\frac{1}{4}$  Teile des auf obigem gewöhnlichem Wege gefällten Karbonats in 100 Teilen Wasser und leitet in dieses Gemisch solange Kohlendioxyd ein, bis sich alles Salz gelöst hat. Das neutrale Lithiumkarbonat wird nach der Gleichung:



dadurch in lösliches, halbgesättigtes Karbonat verwandelt. Aus der filtrierten Lösung scheidet sich alsdann beim Stehenlassen an der Luft, schneller beim Kochen, das normale Salz und zwar in absolut reiner Form wieder aus:

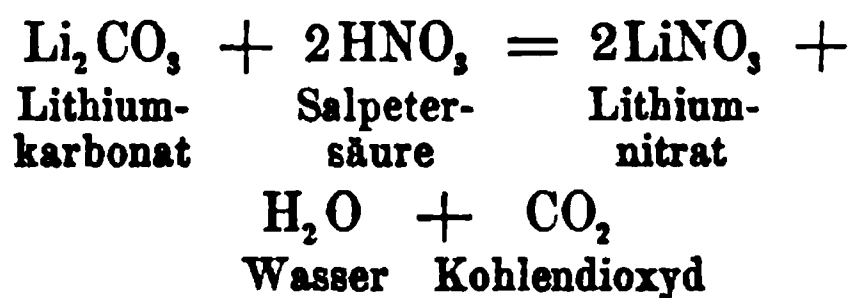


**Erkl. 554.** 100 Teile Wasser lösen bei  $13^\circ$  nur 0,769 Teile Lithiumkarbonat.

**Erkl. 555.** Das Lithiumkarbonat verhält sich beim Glühen wie die Erdalkalimetalle, welche sämtlich Kohlendioxyd bei hoher Temperatur abgeben, während die Alkalikarbonate beständig sind.

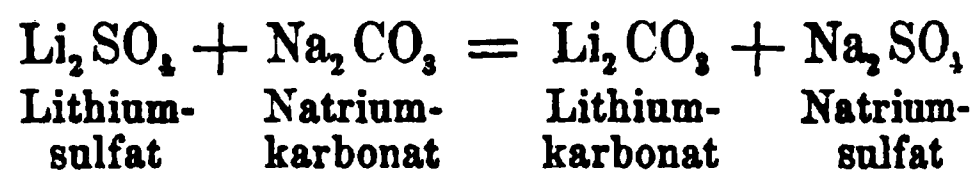
selbst bei Weissglut sich nicht verflüchtigt. Im übrigen aber besitzt es die gleichen Eigenschaften, wie das Natriumhydrat.

2). Das Lithiumnitrat oder salpetersaure Lithium ( $\text{LiNO}_3$ ) entsteht beim Neutralisieren von Salpetersäure mit Lithiumkarbonat nach folgender Gleichung:



Es kristallisiert aus Wasser bei Temperaturen oberhalb  $10^\circ$  in wasserfreien, rhombischen<sup>1)</sup> Säulen, unterhalb der genannten Temperatur mit  $2\frac{1}{2}$  Molekulan in Rhomboedern von der Zusammensetzung:  $\text{LiNO}_3 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . In Wasser<sup>2)</sup> und starkem Alkohol ist es sehr leicht löslich. Es besitzt salpeterähnlichen Geschmack und schmilzt bei gelinder Hitze zu einer klaren Flüssigkeit, während es beim stärkeren Erhitzen zersetzt wird.

3). Das Lithiumkarbonat oder kohlensaure Lithium ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) wird aus den konzentrierten Lösungen sämtlicher Lithiumsalze auf Zusatz von Kalium-, Natrium- oder Ammoniumkarbonat ausgefällt<sup>3)</sup>. Aus schwefelsaurem Lithium und Soda entsteht es z. B. im Sinne der folgenden Gleichung:



Wegen seiner Schwerlöslichkeit<sup>4)</sup> in Wasser scheidet es sich sofort und zwar in Form eines weissen Pulvers oder einer Kristallkruste aus; auch im Alkohol ist es es fast unlöslich. Es schmeckt und reagiert schwach alkalisch und zersetzt sich — im Gegensatz zu den anderen Alkalikarbonaten — beim Glühen teilweise unter Kohlendioxydabspaltung<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 551.

<sup>2)</sup> „ „ 552.

<sup>3)</sup> „ „ 553.

<sup>4)</sup> „ „ 554.

<sup>5)</sup> „ „ 555.



**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

**Bemerkt sei hier nur:**

- 1). **Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.**
- 2). **Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.**
- 3). **Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.**
- 4). **Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem Abonnementspreise von 25 Pfg. pro Heft**
- 5). **Die Reihenfolge der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.**
- 6). **Das Werk enthält Alles, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.**
- 7). **Das Werk ist ein praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch für Lehrer und Examinatoren, das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch für Fachleute und Techniker jeder Art.**
- 8). **Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.**

 **Das vollständige**

## **Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte**

**kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.**

**Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte**



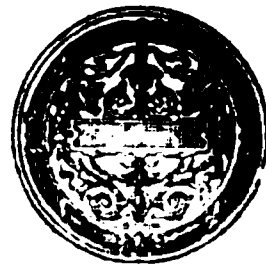
906. Heft.

Preis  
des Heftes  
**85 Pf.**

Chemie  
und chemische Technologie.  
Zweiter Band.  
Forts. v. Heft 887. — Seite 177—192.



JUN 11 1891  
Vollständig gelöste



# Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten

erläutert durch

**viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,**

aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Straßen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

**zum einzig richtigen und erfolgreichen**

Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung  
der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

## Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Zweiter Band.

Fortsetzung von Heft 887. — Seite 177—192.

**Inhalt:**

Ueber die Verbind. des Lithiums. — Ueber die Verbind. des Ammoniums. — Ueber die Ammoniumsalze der Stickstoffsäuren. — Ueber die Verbind. des Ammoniums mit Kohlenstoff u. Sauerstoff, die Karbonate des Ammoniums. — Ueber die Verbind. des Ammoniums mit den Halogenen, über die Ammoniumsalze der Halogenwasserstoffsäuren oder die Haloidsalze des Ammoniums. — Ueber das Ammoniumchlorid oder Chlorammonium. — Ueber das Ammoniumbromid oder Bromammonium. — Ueber das Jodammonium oder Ammoniumjodid. — Ueber das Fluorammonium oder Ammoniumfluorid. — Ueber die Verbind. des Ammoniums mit den Halogenen u. Sauerstoff, die Oxyhaloide des Ammoniums. — Ueber die Verbind. des Ammoniums mit Schwefel, die Ammonsulfide.

Stuttgart 1891.

Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

# PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein Ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25  $\mathfrak{S}$  pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen, etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkelt der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teiles der mathematischen Disziplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit übrig bleibt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehalten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schul-Unterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapitale lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

**Stuttgart.**

**Die Verlagshandlung.**



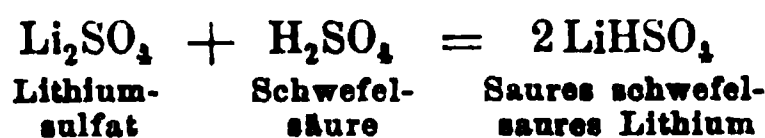
**Erkl. 562.** 100 Teile Wasser lösen bei 15° etwa 160 Teile Jodlithium.

**Erkl. 563.** Auch das Fluorlithium (LiFl) und sein saures Salz (LiFl + HFl) sind dargestellt. Beide gleichen den entsprechenden Kaliumverbindungen.

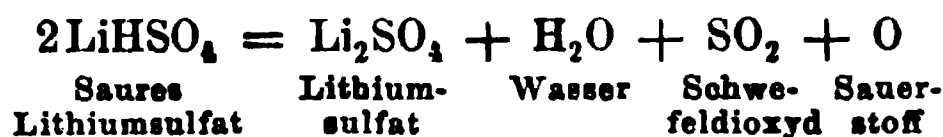
**Erkl. 564.** Wasserfrei bildet das Lithiumsulfat eine weisse, wenig hygroskopische, leicht schmelzbare Masse.

**Erkl. 565.** 100 Teile Wasser lösen bei 20° etwa 34 Teile, bei 45° etwa 38 Teile Lithiumsulfat. Letzteres ist also in warmem Wasser etwas weniger löslich als in kaltem.

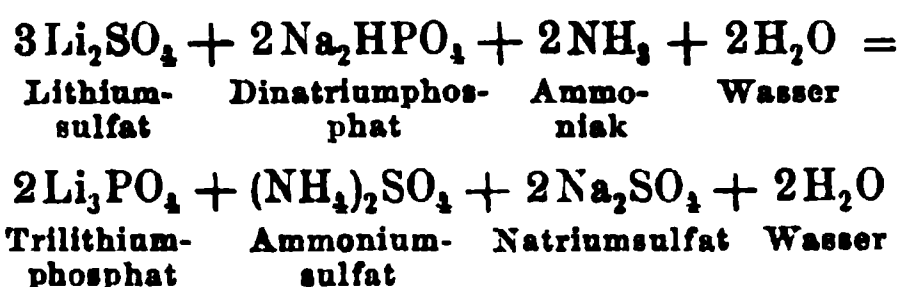
**Erkl. 566.** Aus einer Lösung des neutralen Lithiumsulfats in Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,6—1,7 scheidet sich das saure Sulfat von der Formel  $\text{LiHSO}_4$  ab. Dasselbe entsteht im Sinne der folgenden Gleichung:



und bildet dünne bei 160° schmelzende Tafeln. Erst beim heftigen Glühen verwandelt es sich unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff in normales Salz zurück:

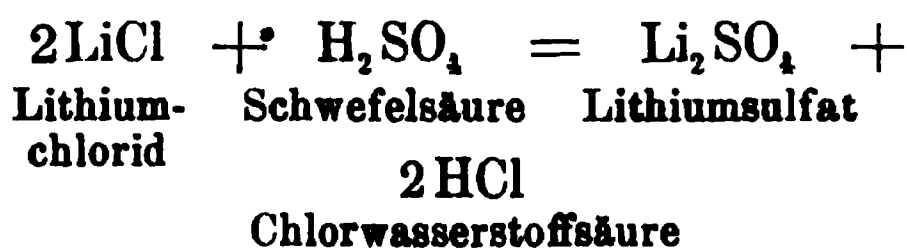
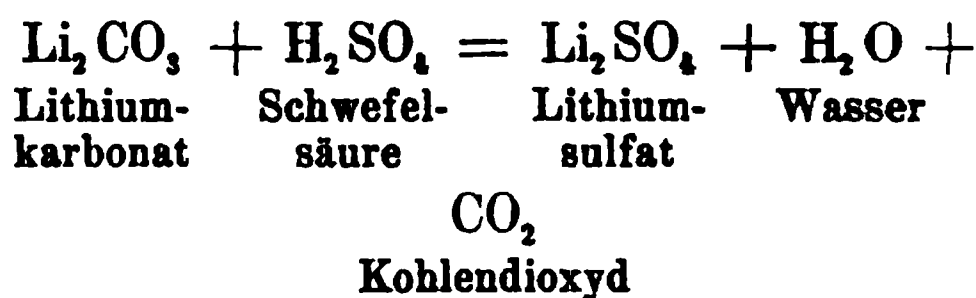


**Erkl. 567.** Da das Trilithiumphosphat von verdünnten Säuren zersetzt wird, so ist es bei der Darstellung desselben mittels Natriumphosphat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) nötig, die frei werdende Säure zu neutralisieren, was durch Zusatz von Basen, am besten Ammoniak, geschieht. Das Entstehen von Trilithiumphosphat aus Lithiumsulfat würde alsdann durch folgende Gleichung auszudrücken sein:



Es hinterbleibt beim Verdunsten seiner Lösungen über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum in nadelförmigen, wasserhaltigen Kristallen von der Formel:  $\text{LiJ} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Dieselben zerfliessen an der Luft sehr schnell und sind in Wasser äusserst leicht löslich <sup>1)</sup>.

7). Das Lithiumsulfat oder schwefelsaure Lithium ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ) wird durch Zersetzen von Lithiumkarbonat oder Chlorlithium mit Schwefelsäure erhalten:

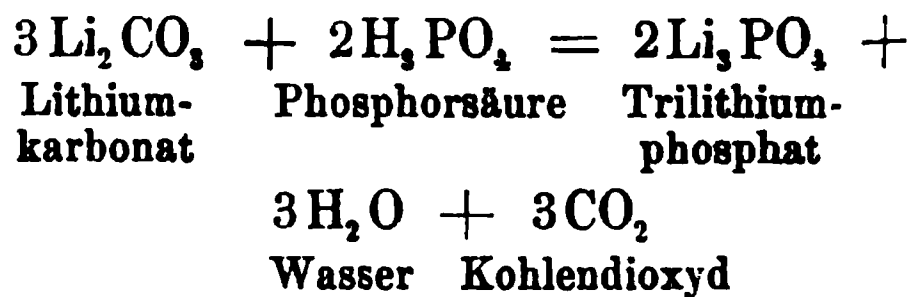


Es kristallisiert in wasserhaltigen <sup>2)</sup>, glänzenden, monoklinen Tafeln von der Zusammensetzung:  $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . In Wasser ist es leicht <sup>3)</sup>, in Alkohol weniger leicht löslich. Es besitzt rein salzigen, nicht bitteren Geschmack.

Auch das saure Lithiumsulfat <sup>4)</sup>  $\text{LiHSO}_4$  ist bekannt.

8). Das neutrale Lithiumphosphat oder phosphorsaure Lithium, tertiäre phosphorsaure Lithium ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) wird

a). durch Zusatz von Phosphorsäure zu in Wasser suspendiertem Lithiumkarbonat bis zur sauren Reaktion und darauf folgendes Erhitzen gemäss der Gleichung:



erhalten, oder

b). durch Vermischen und kurzes Erhitzen von Lithiumsalzlösungen mit einer Lösung des gewöhnlichen phosphorsauren

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 562 und 563.

<sup>2)</sup> „ Erkl. 564.

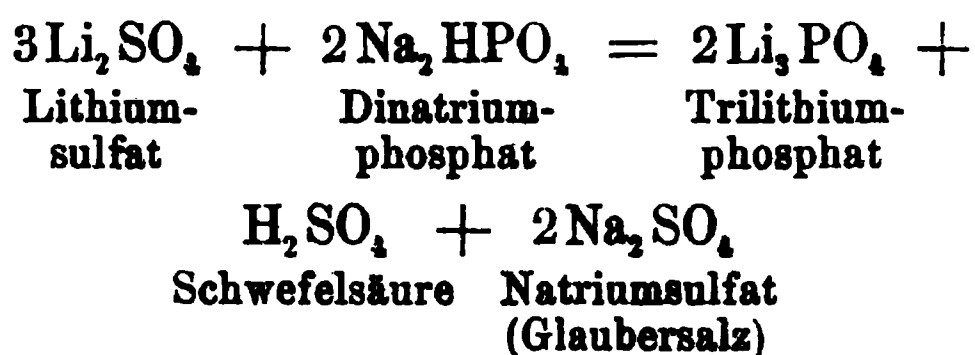
<sup>3)</sup> „ „ 565.

<sup>4)</sup> „ „ 566.



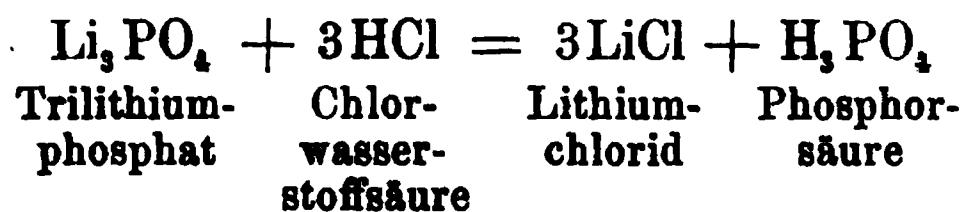
**Erkl. 568.** 1 Teil Trilithiumphosphat erfordert zu seiner Lösung nicht weniger als 2539 Teile Wasser.

Natriums <sup>1)</sup> ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) entsprechend der folgenden Gleichung:



**Erkl. 569.** Andere Lithiumphosphate, wie das primäre Lithiumphosphat ( $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ ), das pyrophosphorsaure Lithium ( $\text{Li}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) sind ebenfalls bekannt, aber ohne praktische Bedeutung. Dagegen besitzt das Trilithiumphosphat besonders in analytischer Beziehung grosse Wichtigkeit, weil es zum Nachweise des Lithiums in seinen Verbindungen (gleich dem Lithiumkarbonat) dienen kann. Andererseits zeigt das Lithium gerade in der Schwerlöslichkeit seines Phosphats eine Annäherung an die Gruppe der Erdmetalle, deren Phosphate sämtlich überaus schwer löslich sind.

Aus seinen Lösungen scheidet es sich in Form einer weissen, kristallinischen, wasserhaltigen Masse von folgender Zusammensetzung:  $\text{Li}_3\text{PO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  aus. Bei  $100^\circ$  verliert das kristallisierte Trilithiumphosphat sein Wasser. In Wasser ist es äusserst schwer <sup>2)</sup> löslich, von verdünnten Säuren (Salz- und Salpetersäure) wird es leicht gelöst, indem es unter Freiwerden der Phosphorsäure in das Salz der angewandten Säure übergeht, z. B:



In der analytischen Chemie wird das Trilithiumphosphat vielfach zur Erkennung von Lithiumverbindungen <sup>3)</sup> dargestellt.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 567.

<sup>2)</sup> „ „ 568.

<sup>3)</sup> „ „ 569.

## (Anhang.)

### Ueber die Verbindungen des Ammoniums.

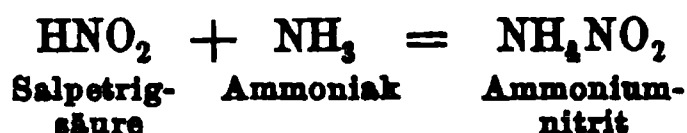
**Anmerkung 3.** Wie bereits in Erkl. 13 angegeben, gleichen die Ammoniumverbindungen, welche die Gruppe  $\text{NH}_4$  enthalten, vollständig denen der Alkalimetalle, so dass der Gruppe  $\text{NH}_4$  die gleiche Rolle zugeschrieben werden muss, wie den Metallen: Kalium, Rubidium, Caesium, Natrium und Lithium. Es ist zwar bis jetzt noch nicht gelungen, das Radikal  $\text{NH}_4$  als solches zu isolieren, doch bestätigen die von demselben sich ableitenden Salze, sowie vor allem die Existenz eines Ammoniumamalgams die Annahme, dass die Gruppe  $\text{NH}_4$  in den Ammoniumverbindungen (d. h. dem Amalgam und den Salzen) vorhanden ist. Auch das Oxydhydrat des Ammoniums, d. i. die Verbindung  $\text{NH}_4\text{OH}$ , welche dem festen Aetzkali, Aetznatron u. s. w. entspräche und als Ammoniumhydroxyd zu bezeichnen wäre, ist nicht bekannt. Der Salmiakgeist, welchem fälschlicher Weise zuweilen letztere Formel zugeschrieben wird, ist weiter nichts als eine Auflösung von Ammoniakgas in Wasser, welche aber die gleichen Eigenschaften besitzt, wie wässrige Kalium- und Natriumlauge.

### 38). Ueber die Ammoniumsalze der Stickstoffsäuren.

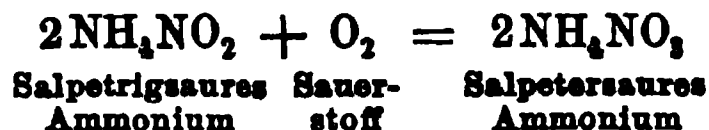
**Frage 161.** Welche Verbindungen des Ammoniumradikals mit Stickstoff und Sauerstoff sind bekannt, wie werden dieselben dargestellt und welche Eigenschaften besitzen dieselben?

**Erkl. 570.** Für die Gruppe  $\text{NH}_4$  wird häufig noch die symbolische Bezeichnung „Am“ (als Abkürzung von Ammonium) benutzt.

**Erkl. 571.** Das salpetrigsaure Ammonium bildet <sup>1)</sup> einen, wenn auch nur geringen, Bestandteil der atmosphärischen Luft. Es entsteht nach eingehenden Untersuchungen durch die Einwirkung elektrischer Entladungen auf Luft, also bei Gewittern und soll sich ferner bei der Verdunstung des Wassers stets in geringer Menge bilden. Wichtiger ist jedoch das Entstehen des Ammoniumnitrits bei denjenigen Fäulnis- und Verwesungsprozessen, welchen alle stickstoffhaltigen, tierischen Substanzen anheimfallen, wobei unter dem Einflusse gewisser Mikroorganismen zunächst Ammoniak gebildet, welches aber weiter zu Salpetrig- und Salpetersäure oxydiert wird. Ist daher ein derartiger Fäulnis- oder Verwesungsprozess soweit vorgeschritten, dass ein Teil des zunächst entstehenden Ammoniaks zu Salpetrigsäure oxydiert ist, so vereinigt sich letztere mit dem Ammoniak nach der Gleichung:



zu salpetrigsaurem Ammonium, welches indessen allmählich in salpetersaures Salz unter Sauerstoffaufnahme entsprechend der Gleichung:



übergeht.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 568 Bd. I.

**Erkl. 572.** Wegen seines glatten Zerfalls in Stickstoff und Wasser findet das Ammoniumnitrit vielfach Anwendung zur experimentellen Gewinnung <sup>1)</sup> von reinem Stickstoff.

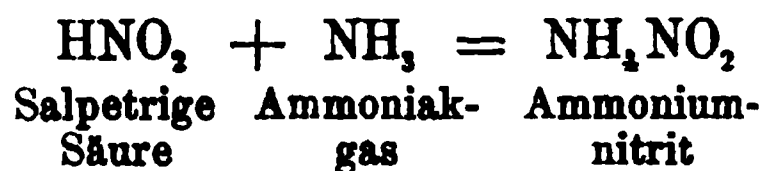
<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 526 und 568 Bd. I.

**Antwort.** Folgende zwei Ammoniumsalze <sup>1)</sup> der Stickstoffsäuren sind dargestellt und eingehender untersucht:

- 1). Salpetrigsaures Ammonium . . . . . =  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ ,
- 2). Salpetersaures Ammonium . . . . . =  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

1). Das salpetrigsaure Ammonium oder Ammoniumnitrit <sup>2)</sup> ( $\text{NH}_4\text{NO}_2$ ) entsteht in wässriger Lösung:

a). durch Sättigen von wässriger Salpetrigsäure mit gasförmigem Ammoniak gemäss der Gleichung:

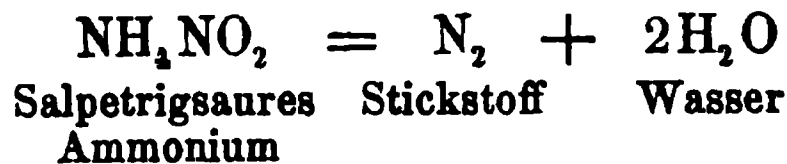


b). durch Umsetzung zwischen Bleinitrit und Salmiaklösung, wobei neben in kaltem Wasser fast unlöslichem Chlorblei ( $\text{PbCl}_2$ ) entsprechend der Gleichung:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Pb(NO}_2)_2 & + & 2\text{NH}_4\text{Cl} & = & \text{PbCl}_2 & + & 2\text{NH}_4\text{NO}_2 \\ \text{Bleinitrit} & & \text{Salmiak} & & \text{Chlorblei} & & \text{Ammonium-} \\ & & & & & & \text{nitrit} \end{array}$$

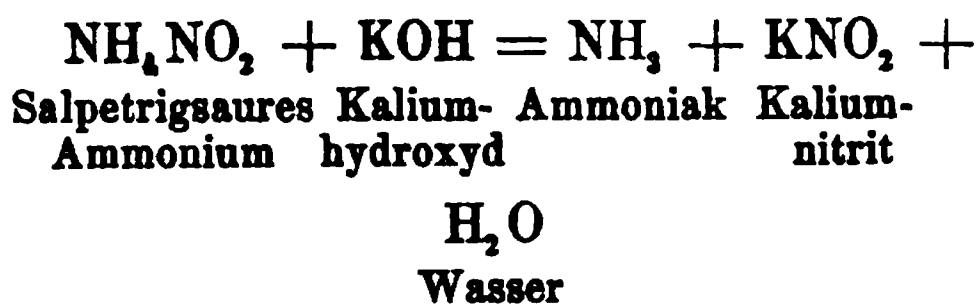
eine wässrige Lösung von salpetrigsaurem Ammonium erhalten wird.

Beim Verdampfen seiner wässrigen Lösungen hinterbleibt das salpetrigsaure Ammonium oder Ammoniumnitrit als weisse, kristallinische, halbfeste Masse, welche an der Luft schnell zerfliesst. Es zersetzt <sup>3)</sup> sich, auch in wässriger Lösung, beim gelinden Erhitzen nach folgender Gleichung:



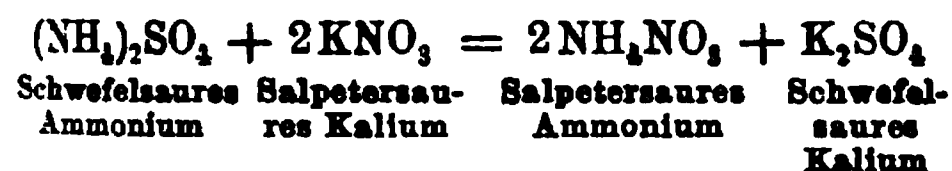
in freien Stickstoff und Wasser. Bei der Destillation mit Aetzalkali oder Alkalilauge liefert es Ammoniak gemäss der Gleichung:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 570.  
<sup>2)</sup> „ „ 571.  
<sup>3)</sup> „ „ 572.



**Erkl. 573.** Ueber das Entstehen des salpetersauren Ammoniums bei Fäulnisprozessen vergl. Erkl. 571.

**Erkl. 574.** Technisch wird salpetersaures Ammonium häufig durch Umsetzung von Ammoniumsulfat mit salpetersaurem Kalium in wässriger Lösung gewonnen entsprechend der Gleichung:



Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich zunächst das schwerer lösliche Kaliumsulfat aus und nach diesem beim weiteren Verdunsten das salpetersaure Ammonium.

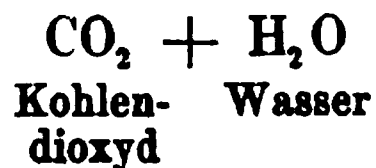
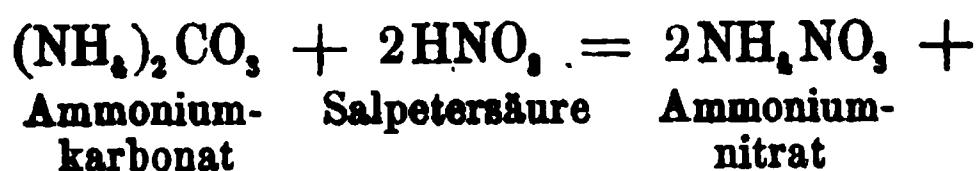
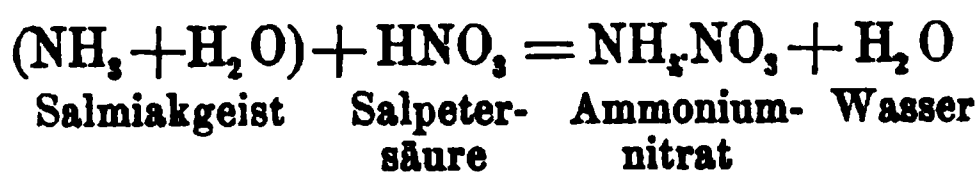
**Erkl. 575.** Das Ammoniumnitrat ist mit dem salpetersauren Natrium ( $\text{NaNO}_3$ ) isomorph.

**Erkl. 576.** 100 Teile Wasser von 18° lösen ungefähr 200 Teile Ammoniumnitrat, 100 Teile des gewöhnlichen Weingeistes vermögen 44 Teile des Salzes aufzulösen.

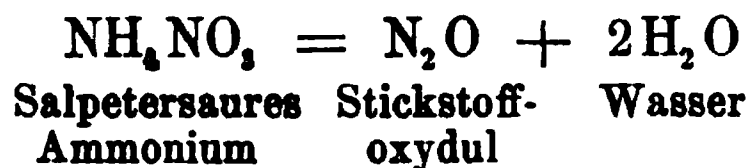
Die Lösung des salpetersauren Ammoniums in Wasser findet unter Temperaturerniedrigung statt; es ist daher unter dem Namen „Gefriersalz“ zur Bereitung von Kältemischungen empfohlen, so z. B. sinkt die Temperatur beim Auflösen von 60 Teilen des Salzes in 100 Teilen Wasser um etwa 27°. (Siehe Erkl. 669 Bd. I.)

**Erkl. 577.** Ueber die Darstellung von reinem Stickstoffmonoxyd ( $\text{N}_2\text{O}$ ) aus Ammoniumnitrat vergl. Antw. auf Frage 175 Bd. I.

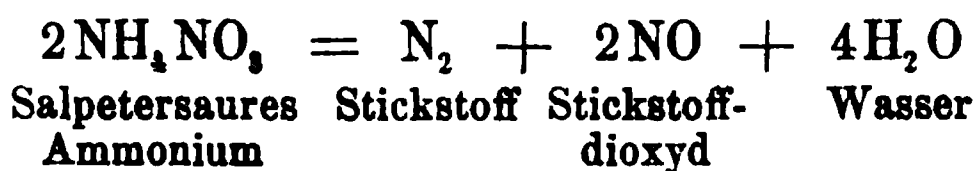
2). Das **salpetersaure Ammonium** oder **Ammoniumnitrat**<sup>1)</sup> ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) wird erhalten beim Neutralisieren von Salmiakgeist — oder Ammoniumkarbonatlösungen mit verdünnter Salpetersäure entsprechend den zwei Gleichungen:



Aus den so gewonnenen wässerigen Lösungen scheidet es sich beim Eindampfen als faserige Kristallmasse aus, welche beim Umkristallisieren sechsseitige rhombische Säulen<sup>2)</sup> liefert. Es schmeckt kühlend und besitzt scharf bitteren Geschmack, zerfließt an der Luft und ist in Wasser sowie Weingeist sehr leicht löslich<sup>3)</sup>. Bei 152° schmilzt es und sublimiert gegen 190—200° in glänzenden Kristallen, beim stärkeren Erhitzen (von 200° ab) zerfällt<sup>4)</sup> es nach der Gleichung:



in Stickstoffoxydul (Lachgas) und Wasser. Wird das trockene Salz auf eine rotglühende Platte geworfen, so findet Zersetzung in folgendem Sinne:



statt, indem neben Wasser Stickstoff und Stickstoffdioxid gebildet werden. Auch das salpetersaure Ammonium liefert bei

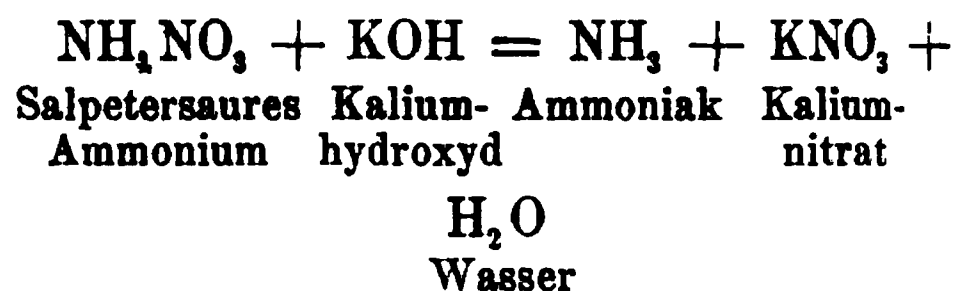
<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 573 und 574.

2) „ Erkl. 575.

3) „ „ 576.

577.

der Destillation mit Alkalien Ammoniak, so z. B. wird es von Aetzkali oder Kalilauge nach der Gleichung:

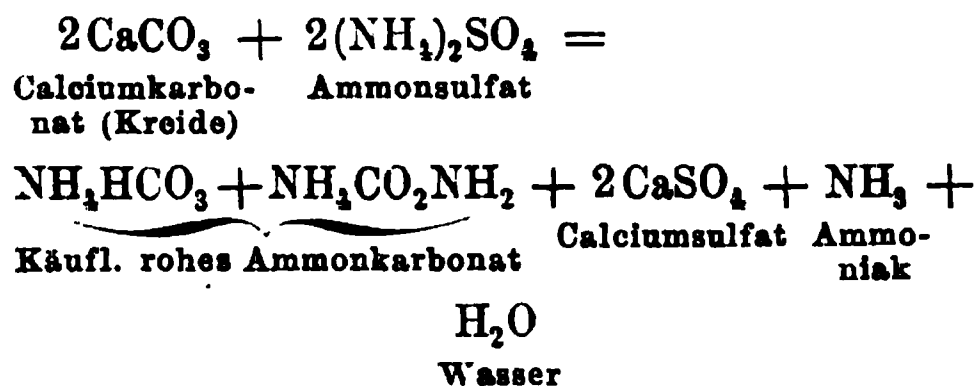
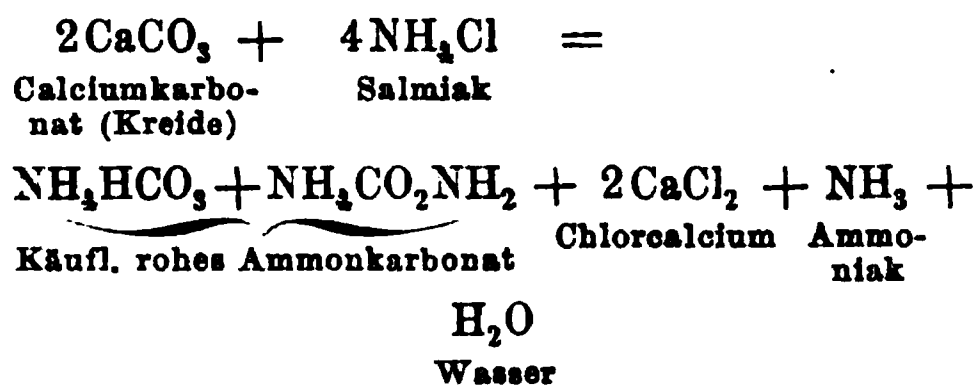


in Kaliumnitrat verwandelt, neben welchem Wasser und Ammoniak gebildet werden.

### 39). Ueber die Verbindungen des Ammoniums mit Kohlenstoff und Sauerstoff, die Karbonate des Ammoniums.

**Frage 162.** Welche kohlensauren Ammoniumsalze sind dargestellt, was ist über ihre Eigenschaften und ihre Anwendung zu erwähnen?

**Erkl. 578.** Das käufliche kohlensaure Ammon, welches das Ausgangsprodukt bei der Darstellung der übrigen Ammonsalze bildet, wird im Grossen durch Erhitzen von Calciumkarbonat (Kreide) mit Salmiak oder Ammonsulfat in eisernen Retorten gewonnen. Seine Bildung entspricht den Gleichungen:

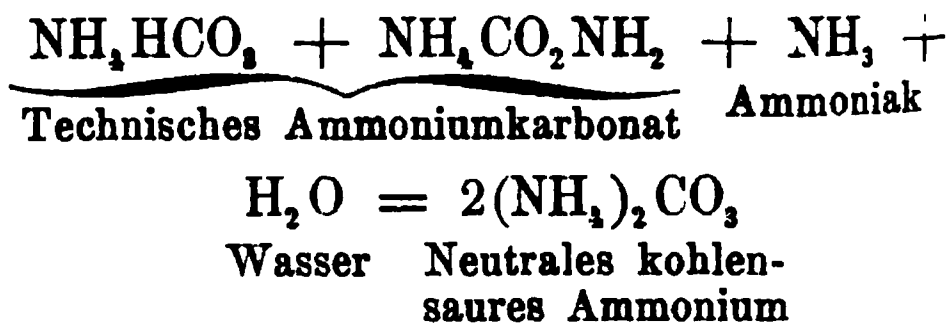


In den aus Blei bestehenden Vorlagen sammelt sich eine weisse Masse, welche zur Reinigung sublimiert wird und nunmehr eine kristallinische, stark ammoniakalisch riechende, in Wasser leicht lösliche Masse liefert, welche als „käufliches rohes kohlensaures Ammon“ in den Handel kommt und neben saurem kohlensaurem Ammonium ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) noch das in das Gebiet

**Antwort.** Folgende kohlensauren Salze des Ammoniums sind bis jetzt dargestellt:

- 1). neutrales oder gesättigtes (sekundäres) kohlensaures Ammonium =  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,
- 2). saures oder halbgesättigtes (primäres) kohlensaures Ammonium =  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ .

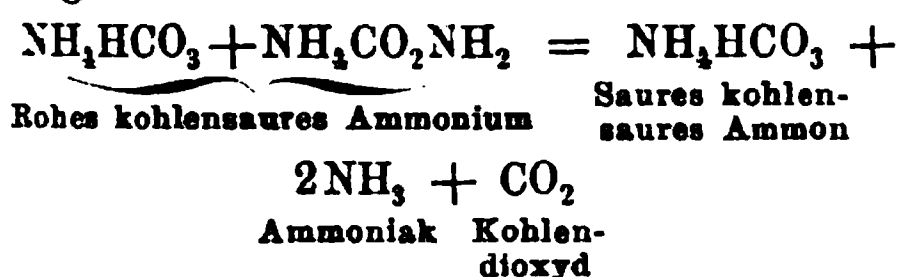
1). Das **neutrale oder gesättigte kohlensaure Ammonium** =  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  wird fast ausschliesslich durch Behandeln des käuflichen<sup>1)</sup>, in grossen Mengen technisch gewonnenen sog. kohlensauren Ammoniums mit Ammoniakgas gewonnen. Seine Bildung entspricht der Gleichung:



Beim Eindampfen seiner wässrigen Lösungen hinterbleibt es als kristallinisches Pulver, welches beim Aufbewahren an der Luft unter Abgabe von Ammoniakgas in primäres oder saures Ammoniumkarbonat verwandelt wird:

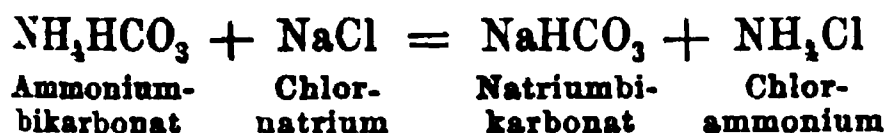
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 578.

der organischen Chemie gehörende karbaminsaure Ammonium ( $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ ) enthält<sup>1)</sup>. Letzteres Salz kann wegen seiner Löslichkeit in Alkohol obigem Gemisch entzogen werden, so dass primäres kohlen-saures Ammonium ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) zurückbleibt, welches das sog. „käuflche reine kohlen-saure Ammon“ bildet. Das rohe kohlen-saure Ammon bildet sich ferner bei der Verwesung von stickstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen und wurde bereits von den Alchemisten durch Destillation von Horn, Klauen und anderen tierischen Abfällen gewonnen. Auf diese Methode der Darstellung ist auch die Bezeichnung „Hirschhornsalz“ für das technische kohlen-saure Ammon zurückzuführen. Beim Liegen an der Luft verwandelt es sich unter Kohlendioxyd- und Ammoniakentwicklung gemäss der Gleichung:



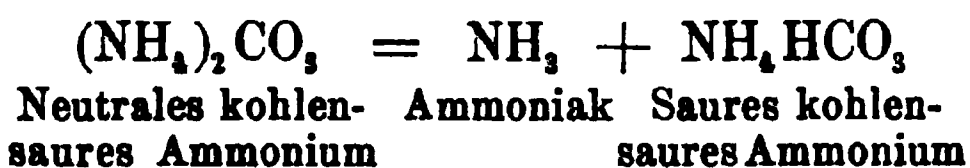
in saures (primäres) kohlen-saures Ammonium. Das rohe Ammonkarbonat findet vielfache Anwendung, so zum Extrahieren von Farbstoffen, als Fleckenwasser an Stelle des Salmiakgeistes, in der Bäckerei zum Aufgehen des Teigs, sowie in der Medizin.

**Erkl. 579.** Hervorzuheben ist die Eigenschaft des sauren kohlen-sauren Ammons (Ammonbikarbonats), aus gesättigten Kochsalzlösungen alles Natrium als Natriumbikarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ) auszufällen. Auf dieser Reaktion, welche der Gleichung:



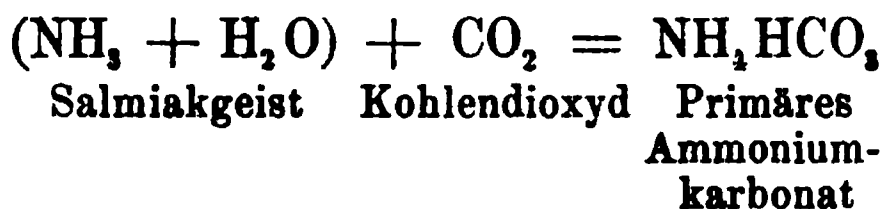
entspricht, beruht der besprochene *Solvaysche* Ammoniaksodaprozess.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 952 Bd. I.

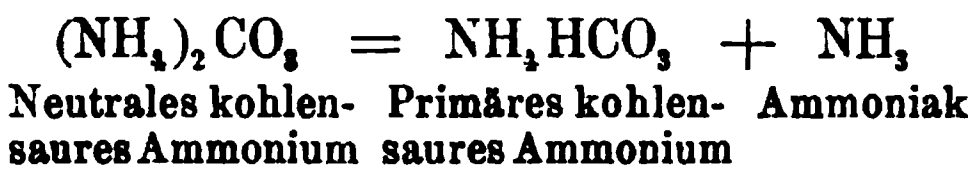


2). Das saure oder primäre kohlen-saure Ammonium oder Ammonbikarbonat =  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  wird

a). durch Sättigen von Salmiakgeist mit Kohlendioxyd gemäss der Gleichung:

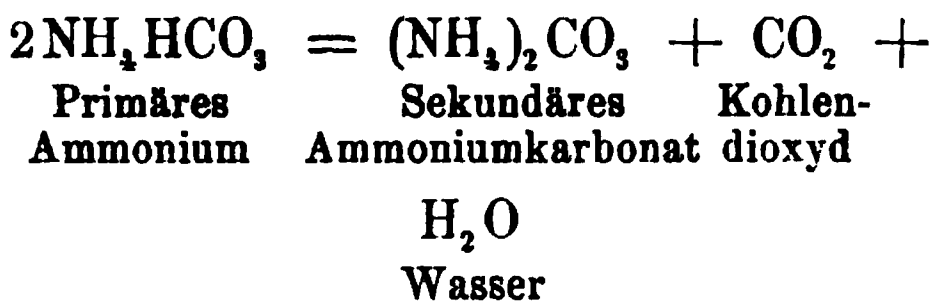


b). durch Verwitternlassen des neutralen kohlen-sauren Ammoniums nach folgender Gleichung:



gewonnen.

Es bildet ein weisses in Wasser schwer lösliches, geruchloses Pulver<sup>1)</sup>. In wässriger Lösung geht es unter Kohlendioxyd-entwicklung langsam in neutrales oder sekundäres Ammoniumkarbonat über:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 579.

## 40). Ueber die Verbindungen des Ammoniums mit den Halogenen, über die Ammoniumsalze der Halogenwasserstoffsäuren oder die Haloidsalze des Ammoniums.

**Frage 163.** Was ist über die Verbindungen des Ammoniums mit den Halogenen anzuführen?

**Antwort.** In gleicher Weise wie vom Kalium, Natrium u. s. w. sind vom Radikal Ammonium ( $\text{NH}_4$ ) folgende vier Halogenverbindungen bekannt:

- 1). Chlorammonium oder Salmiak =  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,
- 2). Bromammonium oder Ammoniumbromid =  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,

3). Jodammonium oder Ammoniumjodid =  $\text{NH}_4\text{J}$ ,

4). Fluorammonium oder Ammoniumfluorid =  $\text{NH}_4\text{Fl}$ .

### 1). Ueber das Ammoniumchlorid oder Chlorammonium im allgemeinen.

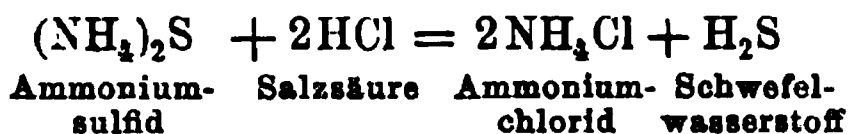
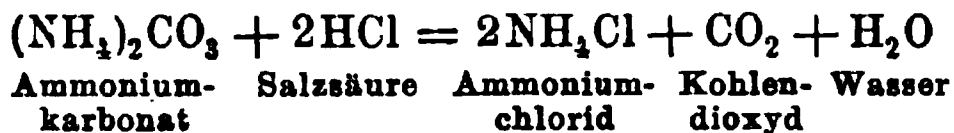
Formel =  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Molekulargewicht = 53,5.

**Frage 164.** Was ist von dem Ammoniumchlorid oder Chlorammonium anzuführen?

**Erkl. 580.** Die ältere Bezeichnung Salmiak für Chlorammonium ist auf die latein. Benennungsweise für „Sal ammoniacum“ (von sal = Salz, also Ammon'sches Salz) zurückzuführen, welches zuerst in Aegypten bei der nach Jupiter Ammon benannten Oase aus Kameelmist fabrikt wurde.

**Erkl. 581.** In der Natur findet sich der Salmiak in einigen vulkanischen Gegenden, stets aber in äusserst geringen Mengen. (Siehe Antwort der Frage 144 Bd. I.)

**Erkl. 582.** Bis zur Mitte des 18. Jahrhunderts wurde der gesamte Salmiak aus Aegypten importiert, wo derselbe aus Kameelmist bereitet wurde. Letzterer diente allgemein als Brennmaterial und lieferte wegen seines Gehaltes an stickstoffhaltigen Substanzen und Chlormetallen ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  u. s. w.) beim Verbrennen einen an Salmiak reichen Russ, aus welchem sich durch Sublimation reines Chlorammonium gewinnen liess. Jetzt verwendet man zur Salmiakbereitung alle solche wässerigen Flüssigkeiten, die durch trockene Destillation von tierischen Substanzen (Horn, Klauen etc.) oder von Steinkohlen (Leuchtgasfabrikation) erhalten werden. Dieselben enthalten mehr oder weniger grosse Mengen von Ammonsalzen, unter denen besonders das kohlensaure Ammonium =  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  und das Schwefelammonium =  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  hervorzuheben sind. Ursprünglich wurden die genannten wässerigen Destillate mit Salzsäure neutralisiert und auf diese Weise entsprechend den Gleichungen:



die Ammonsalze in Ammonchlorid verwandelt, welches sich durch Eindampfen etc. gewinnen liess. Selbstverständlich erforderte dieser Prozess viel Heizmaterial, da die zu verdampfende Salmiaklösung eine sehr verdünnte ist, andererseits war das dabei gleichzeitig auftretende

**Antwort.** Das gewöhnlich Salmiak<sup>1)</sup> genannte Chlorammonium oder Ammoniumchlorid<sup>2)</sup> =  $\text{NH}_4\text{Cl}$  entsteht<sup>3)</sup>

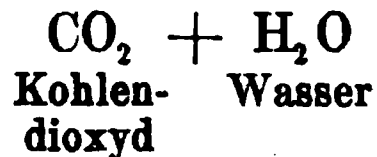
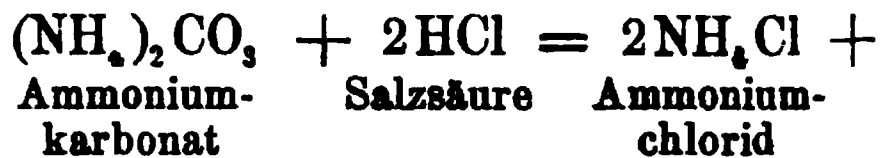
1). durch Vermischen gleicher Volumina Ammoniakgas und Salzsäuregas, welche beide gemäss der Gleichung:



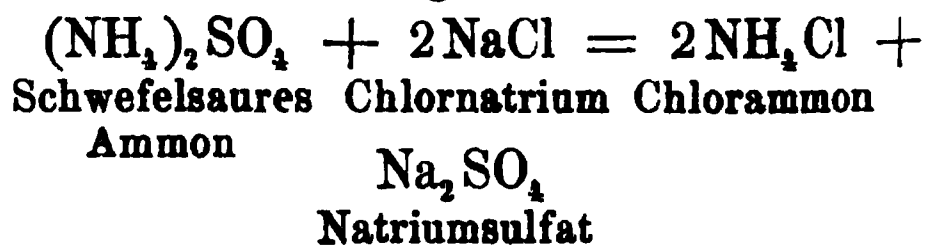
Ammoniak    Salzsäure    Chlorammonium

Ammoniumchlorid liefern;

2). aus kohlensaurem Ammonium mittels Salzsäure entsprechend der Gleichung:

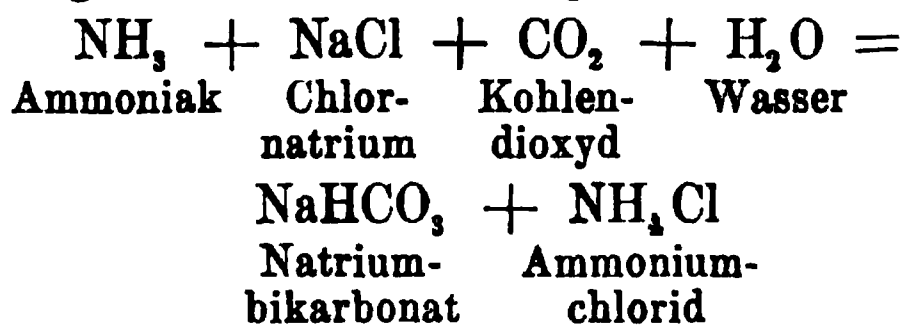


3). durch Umsetzung zwischen Ammoniumsulfat und Chlornatrium, wobei gemäss der Gleichung:



neben schwefelsaurem Natrium Chlorammonium entsteht;

4). durch Einwirkung von Ammoniakgas und Kohlendioxyd auf eine gesättigte Kochsalzlösung, welche Reaktion dem Solvay'schen Sodaprozesse zu Grunde liegt und der Gleichung:



entspricht.

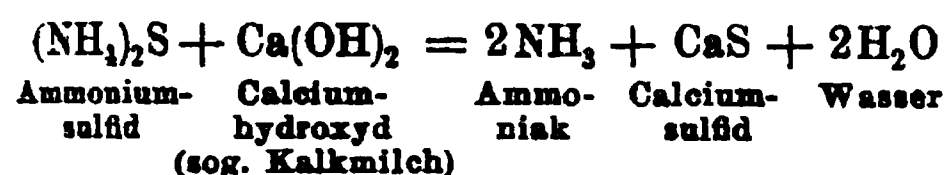
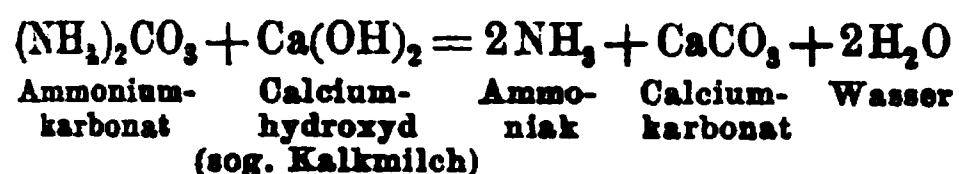
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 580.

<sup>2)</sup> „ „ 581.

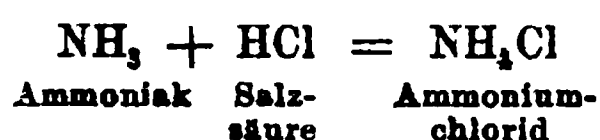
<sup>3)</sup> „ „ 582.



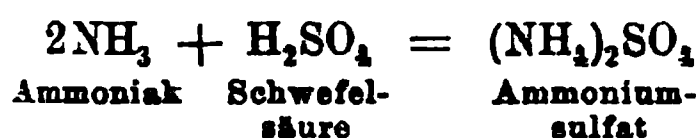
Schwefelwasserstoffgas äusserst lästig. Aus diesem Grunde wendet man jetzt fast ausschliesslich folgendes Verfahren an: Man vermischt die wässerigen Destillate mit Kalkmilch und erhitzt sie in grossen eisernen Kesseln. Hierdurch werden die Ammonsalze im Sinne der Gleichungen:



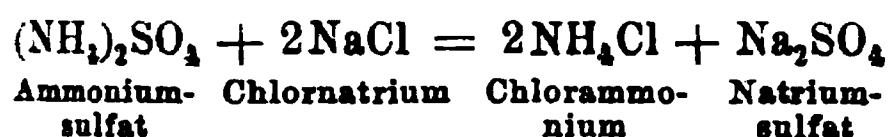
zerlegt, das in Freiheit gesetzte Ammoniakgas darauf durch Röhren in Salzsäurebehälter geleitet und so in Salmiak verwandelt:



In früheren Zeiten, als die Salzsäure noch nicht so wohlfeil war, liess man das Ammoniakgas in Schwefelsäure einströmen. Das hierbei entstehende Ammoniumsulfat:



wurde dann mittels Kochsalz in wässriger Lösung in Salmiak übergeführt:



**Erkl. 583.** In der Technik wird die zur Reinigung des rohen Salmiaks erforderliche Sublimation in flachen gusseisernen Kesseln vorgenommen, deren innerer Durchmesser 2—3 m beträgt und die mit dem rohen Salmiak beschickt werden. Auf einem Herde werden dieselben zunächst bis zur Entfernung des in dem technischen Produkte enthaltenen Wassers erhitzt; dann bedeckt man dieselben mit gleichfalls gusseisernen Deckeln und verstärkt, nachdem die Fugen zwischen Deckel und Kessel genau mit Lehm verschmiert sind, das Feuer, bis sich der Salmiak in Form von festen sogen. Kuchen auf der Innenseite der Deckel infolge stattgefundener Sublimation angesammelt hat. Eine zu hohe Temperatur ist hierbei zu vermeiden, da sonst organische, dem rohen Salmiak beigemengte Substanzen verkohlen und die so entstandenen flüchtigen Verkohlungsprodukte den sublimierten reinen Salmiak verunreinigen würden. Nach dem Erkalten löst man die Deckel ab und entfernt mittels Brecheisen die daran befindlichen ca. 10 cm dicken Brote, welche nach mechanischer Entfernung des anhängenden Metalls direkt in den Handel kommen.

**Erkl. 584.** Werden kleinere Mengen Salmiak sublimiert, so erhält man ein lockeres,

Zu beachten ist, dass zur Zeit der Salmiak ausschliesslich aus den wässerigen Destillaten gewonnen wird, welche bei der trockenen Destillation gewisser tierischer, also stickstoffhaltiger, Substanzen (wie Horn, Leder, Knochen, z. B. bei Darstellung der Knochenkohle etc.) entstehen, sowie aus den sog. Gaswassern, welche in der Leuchtgasfabrikation durch Destillation der Steinkohlen erhalten werden.

Das Chlorammonium oder Ammoniumchlorid (Salmiak) =  $\text{NH}_4\text{Cl}$  kommt in den Handel entweder in kompakten meniskenähnlichen Scheiben, welche aus parallelfaserigen, durchscheinenden Schichten bestehen [sog. sublimierter Salmiak<sup>1)</sup>] oder in kristallisierter Form [sog. kristallisierter Salmiak<sup>2)</sup>]. Aus wässerigen Lösungen kristallisiert es in kleinen, farb- und geruchlosen würfelförmlichen Oktaedern, die sich federartig aneinander reihen. Es besitzt salzigen Geschmack, löst sich in einem Teile siedenden Wassers und unter bedeutender Temperaturerniedrigung in 2,7 Teilen kalten Wassers. In Alkohol, zumal in absolutem, ist es nur wenig löslich. Beim Erhitzen sublimiert es (gegen 350°), ohne zu schmelzen, wird hierbei in seine Bestandteile: Ammoniak und Salzsäuregas dissoziiert, welche sich beim Abkühlen wieder zu Salmiak vereinigen. Die gleiche Spaltung findet auch beim anhaltenden Kochen wässriger Chlorammoniumlösungen statt und lässt sich daran erkennen, dass die entweichenden Wasserdämpfe alkalisch reagieren, was auf die Gegenwart von freiem Ammoniak zurückzuführen ist, welches entsprechend der Gleichung:



durch den Zerfall des Ammoniumchlorids entstanden ist. Beim Behandeln mit Basen wird der Salmiak, wie alle Ammonsalze, unter Freiwerden von Ammoniak zerlegt. In hohem Grade ist der Salmiak befähigt, sich mit anderen Chlo-

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 583 und 584.

<sup>2)</sup> „ Erkl. 585.

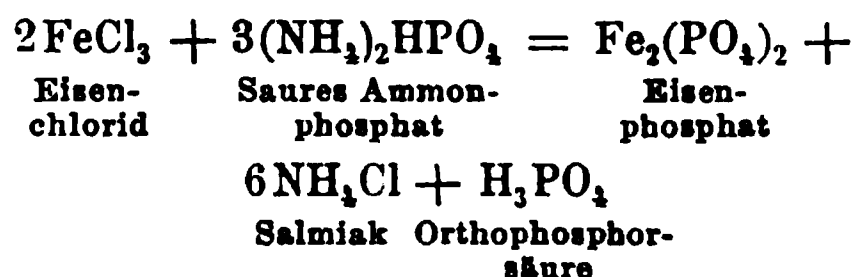
undeutlich kristallinisches Pulver, die sog. Salmiakblumen.

**Erkl. 585.** „Kristallisierter“ Salmiak wird technisch in der Weise dargestellt, dass man durch Umkristallisieren gereinigten Salmiak mit heissgesättigter Salmiaklösung zu einem Brei anrührt und diesen in zuckerhutähnliche glasierte Gefässe aus Gusseisen einstampft. Nach dem vollständigen Abtropfen der Lauge und sorgfältigem Trocknen erhält man den „kristallisierten Salmiak“ des Handels.

In fremden Sprachen führt das Ammoniumchlorid unter andern die folgenden Bezeichnungen: Lateinisch = Ammonium chloratum, Chloretum ammonicum, Flores salis ammoniaci; englisch = Hydrochlorate (Muriate) of ammonia, Sal ammoniac; französisch = Hydrochlorate (Muriate) d'ammoniaque, Chlorüre ammonique; arabisch = Urmeena; chinesisch = Peyen-não; dänisch = Salmiakken; spanisch = Sal amoniaco; holländisch = Sal ammoniak; italienisch = Sale ammoniaco; persisch = Nowshader; russisch = Solekisloi ammiak, Naschatür; im Tamil = Navacharum; türkisch = Nichadir.

**Erkl. 586.** Ueber die Chlorplatinate vergl. Erkl. 250.

**Erkl. 587.** Wegen der Einwirkung von Salmiak auf Metalloxyde nimmt man zweckmässig alle Operationen mit Salmiak, um Verunreinigungen des letzteren zu vermeiden, nicht in Metallgefässen vor, weil sonst das dem Metall meist in Form von Rost anhängende Oxyd Veranlassung zur Bildung von Chlorid geben würde und Eisenchlorid z. B. wegen seiner Flüchtigkeit auch durch Sublimation nicht beseitigt werden kann. Aus diesem Grunde ist dem technischen Salmiak, wenn in Eisengefässen sublimiert, meist auch Eisenchlorid beigemischt, welches demselben eine gelbe Farbe verleiht und nur schwer zu beseitigen ist, wie z. B. durch der Sublimation vorausgehenden Zusatz von Ammonphosphat, wodurch etwa gebildetes Eisenchlorid gemäss der Gleichung:



in nichtflüchtiges Eisenphosphat übergeführt wird. Es ist jedoch zu beachten, dass etwaige Verunreinigungen des Salmiaks durch Eisenchlorid auch von einem Eisengehalte der angewandten Salzsäure herrühren können.

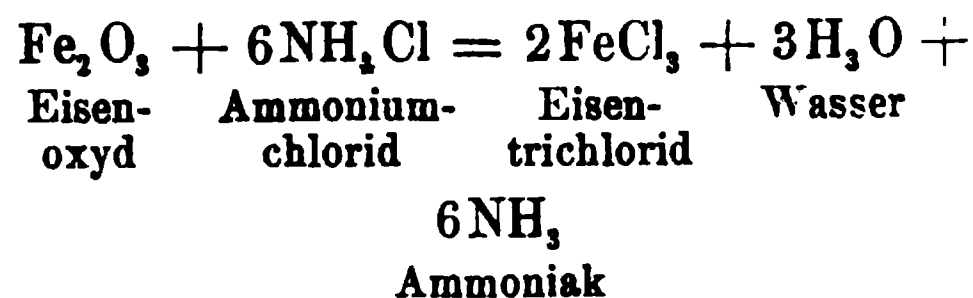
**Erkl. 588.** Die Anwendung des Salmiaks beim Löten beruht hauptsächlich darauf, dass derselbe die beim Erhitzen entstandenen Oxyde löst und so das Metall blank erhält (vgl. Erkl. 587).

riden unter Bildung von Doppelsalzen zu vereinigen; so z. B. existiert ein Ammoniumplatinchlorid oder Platinsalmiak<sup>1)</sup> von der Formel  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ , welcher aus 1 Molekule Platinchlorid =  $\text{PtCl}_4$  und 2 Molekulen Salmiak =  $\text{NH}_4\text{Cl}$  besteht.

**Experiment 3.** Die Dissoziation des Salmiaks lässt sich unter Anwendung seiner wässerigen Lösungen leichter demonstrieren, als bei Benutzung des festen:

Man erhitzt eine gesättigte, neutral reagierende Salmiaklösung in einem Becherglase auf einem Drahtnetz über freier Flamme anhaltend und prüft die entweichenden Wasserdämpfe mittels rotem, empfindlichem Lackmuspapier. Auf diese Weise zeigt sich alsbald, dass dieselben infolge beigemengten Ammoniakgases alkalisch reagieren (Blaufärbung des roten Lackmuspapiers), während die erhitzte Flüssigkeit schwach saure Reaktion annimmt infolge der gleichzeitig freigesetzten Salzsäure.

Durch gewisse Metalloxyde, z. B. Eisenoxyd, wird der Salmiak ebenfalls zersetzt<sup>2)</sup> und zwar in der Weise, dass neben gasförmigem Ammoniak das betreffende Metallchlorid entsteht:



Der Salmiak findet eine überaus verbreitete Anwendung. In der Arzneikunde dient er zur Darstellung zahlreicher Medikamente, ferner wird er zum Verzinnen und Verzinken von Kupfer, Eisen u. s. w., sowie beim Löten<sup>3)</sup> benutzt. Auch in der Farbenindustrie, sowie in der Zeugdruckerei findet er vielfache Verwendung. In weniger reinem Zustande dient er zuweilen als Düngemittel.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 586.

<sup>2)</sup> „ „ 587.

<sup>3)</sup> „ „ 588.

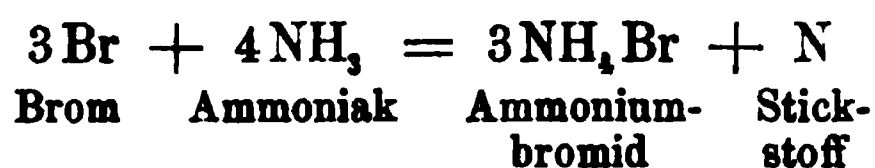
## 2). Ueber das Ammoniumbromid oder Bromammonium im allgemeinen.

Formel =  $\text{NH}_4\text{Br}$ . Molekulargewicht = 98.

**Frage 165.** Was ist von dem Ammoniumbromid anzuführen?

**Antwort.** Das Ammoniumbromid oder Bromammonium =  $\text{NH}_4\text{Br}$  entsteht auf Zusatz von Brom zu Salmiakgeist. Unter Stickstoffentwicklung findet hierbei Umsetzung statt gemäss der Gleichung:

**Erkl. 589.** Nach *Eder* löst sich 1 Teil Bromammonium bei  $16^\circ$  in 1,4 Teilen Wasser.



Beim Eindampfen einer so erhaltenen wässerigen Lösung kristallisiert es in langen farblosen Säulen aus, welche sich sublimieren lassen, an der Luft aber langsam unter Gelbfärbungsaure Reaktion annehmen, also Zersetzung erleiden. In Wasser <sup>1)</sup> und Alkohol ist das Bromammonium leicht löslich.

Ausser in der Photographie <sup>2)</sup> und in der Medizin findet das Bromammonium praktisch keine Anwendung.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 589.

<sup>2)</sup> „ „ 590.

## 3). Ueber das Jodammonium oder Ammoniumjodid im allgemeinen.

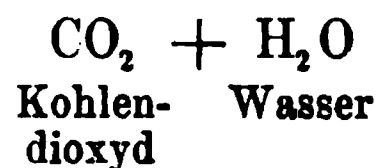
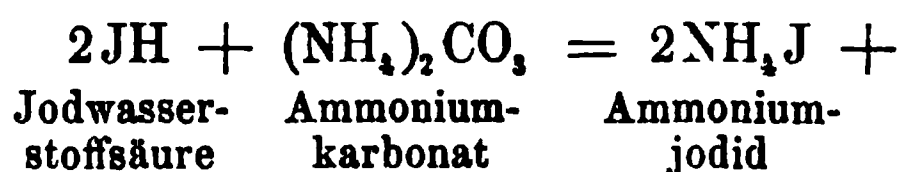
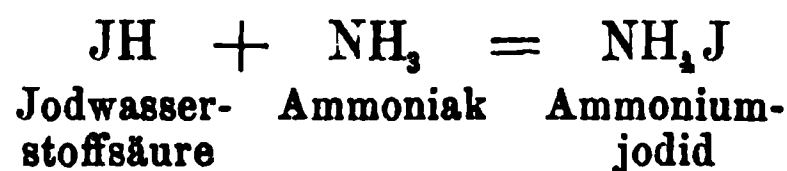
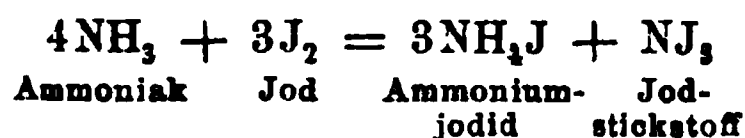
Formel =  $\text{NH}_4\text{J}$ . Molekulargewicht = 145.

**Frage 166.** Wie gewinnt man Jodammonium, welche Eigenschaften besitzt dasselbe?

**Antwort.** Das Jodammonium oder Ammoniumjodid =  $\text{NH}_4\text{J}$  entsteht <sup>1)</sup>:

1). beim Neutralisieren von Jodwasserstoffsäure mit Salmiakgeist oder Ammonkarbonatlösung entsprechend den Gleichungen:

**Erkl. 591.** Einer Bildungsweise des Jodammoniums aus Salmiakgeist und alkoholischer Jodlösung ist bereits im I. Band in der Antwort auf Frage 471 gedacht. Diese Reaktion entspricht der Gleichung:

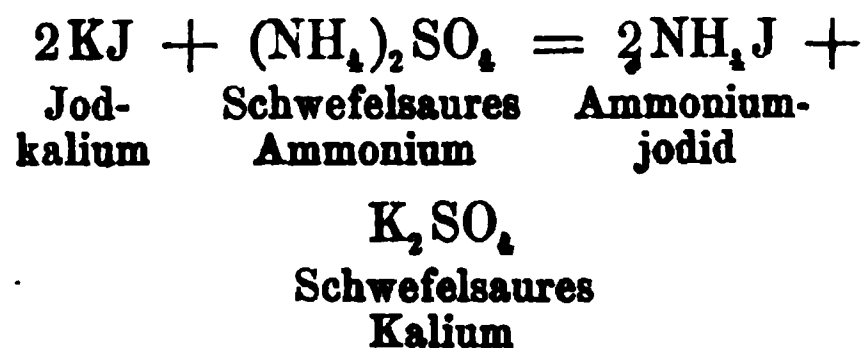


<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 591.

**Erkl. 592.** Nach dem Vermischen heissgesättigter Lösungen von Jodkalium und Ammonsulfat behufs Gewinnung von Ammoniumjodid ist es erforderlich, durch Alkohol das nebenher gebildete Kaliumsulfat auszufällen. Durch Eindampfen der Lösung erhält man dann reines Ammoniumjodid.

**Erkl. 593.** Das Ammoniumjodid lässt sich nur in einer sauerstofffreien Atmosphäre sublimieren.

2). durch Umsetzung<sup>1)</sup> zwischen heiss-gesättigten Lösungen von Jodkalium und schwefelsaurem Ammonium, die gemäss der Gleichung



neben Kaliumsulfat Ammoniumjodid liefern.

Das Jodammonium<sup>2)</sup> kristallisiert in regulären Würfeln, ist in Wasser sowie Alkohol leicht löslich, zieht an der Luft begierig Feuchtigkeit an und zersetzt sich langsam unter Freiwerden von Ammoniak.

In der Photographie wird es vielfach zur Herstellung lichtempfindlicher Jodsilberplatten benutzt.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 592.

2) „ „ 593.

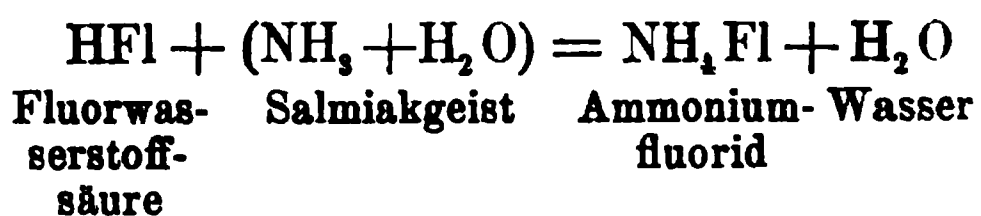
#### 4). Ueber das Fluorammonium oder Ammoniumfluorid im allgemeinen.

**Formel = NH<sub>4</sub>Fl Molekulargewicht = 37.**

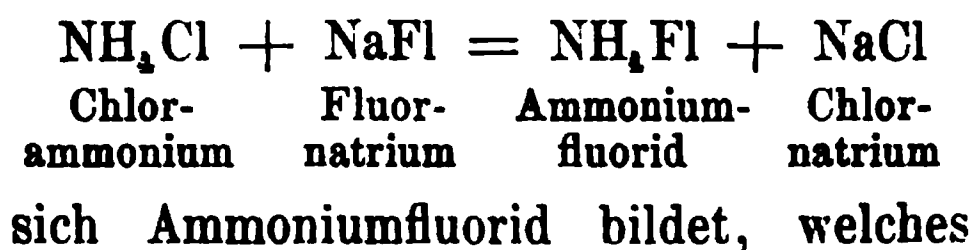
**Frage 167.** Was ist von dem Fluor-  
ammonium oder Ammoniumfluorid zu be-  
merken?

**Antwort.** Das Fluorammonium oder Ammoniumfluorid =  $\text{NH}_4\text{F}$  entsteht:

1). als wässrige Lösung durch Neutralisieren von wässriger Fluorwasserstoffsäure mit Salmiakgeist gemäss der Gleichung:



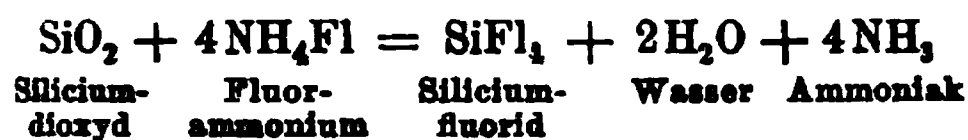
2). in fester Form, beim Sublimieren<sup>1)</sup> eines Gemisches von Salmiak und Fluornatrium, wobei nach der Gleichung:



sich Ammoniumfluorid bildet, welches

**<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 594.**

**Erkl. 595.** In Glasgefässen darf das Fluor-  
ammonium nicht aufbewahrt werden, weil es  
sich mit dem im Glase enthaltenen Silicium-  
dioxyd äusserst leicht umsetzt unter Bildung  
von Siliciumfluorid gemäss der Gleichung:



Hierbei wirkt also das Ammoniumfluorid wie  
Fluorwasserstoffsäure.

Ebenso wie das saure Fluorammonium muss  
daher auch das neutrale Ammonfluorid in Ge-  
fässen aus Platin, Silber oder Hartgummi auf-  
bewahrt werden.

leicht flüchtig ist, während Chlornatrium  
zurückbleibt.

Das Fluorammonium<sup>1)</sup> kristallisiert in  
kleinen Prismen, welche an der Luft  
beständig, im Wasser leicht, in Wein-  
geist nur wenig löslich sind und beim  
Erhitzen unter voraufgehendem Schmel-  
zen sublimieren. In wässriger Lösung  
zerfällt es beim Stehen an der Luft  
schon bei gewöhnlicher Temperatur unter  
Ammoniakentwicklung und Bildung von  
sog. saurem Fluorammonium oder Fluor-  
wasserstoff - Fluorammonium =  $(\text{NH}_4\text{Fl} + \text{HFl})$ , welches sich in Form kleiner  
Säulen ausscheidet. Dieser Zerfall ent-  
spricht der Gleichung:



Auf obiger Eigenschaft wässriger  
Fluorammoniumlösungen beruht deren  
Anwendung als Aetzflüssigkeiten.

Das Ammoniumfluorid dient in wässe-  
riger Lösung zum Aetzen von Glas und  
in fester Form in der Analyse zum Auf-  
schliessen von Silikaten, sowie Silikat-  
gesteinen. Im Uebrigen besitzt es keiner-  
lei praktische Bedeutung.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 595.

## 41). Ueber die Verbindungen des Ammoniums mit den Halogenen und Sauerstoff, die Oxyhaloide des Ammoniums.

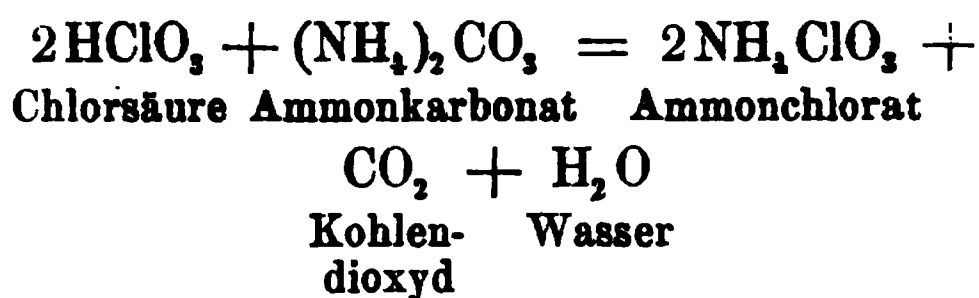
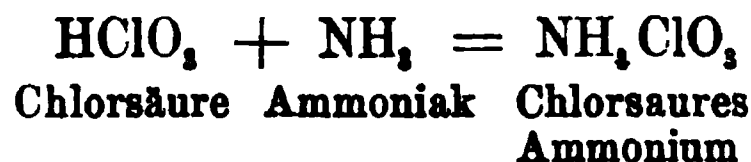
**Frage 168.** Welche Ammonsalze von  
den Halogenoxysäuren sind genauer unter-  
sucht, was ist von deren Gewinnung  
und Eigenschaften bemerkenswert?

**Antwort.** Folgende Ammonsalze von  
Halogenoxysäuren sind eingehender er-  
forscht:

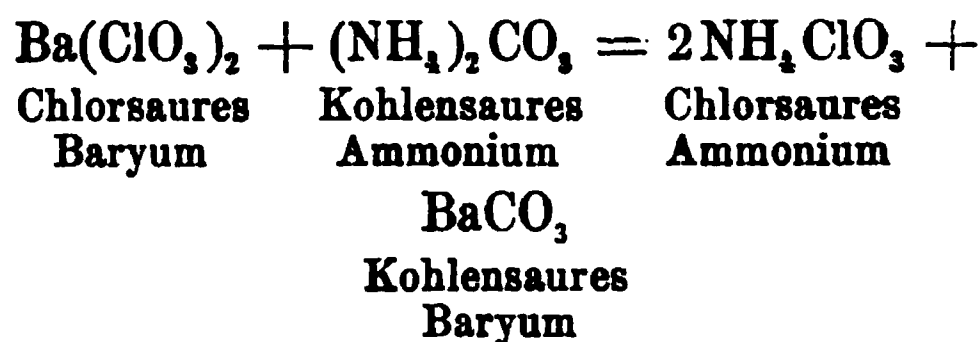
- 1).  $\text{NH}_4\text{ClO}_3$  = chlorsaures Ammonium,
- 2).  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  = überchlorsaures Am-  
monium,
- 3).  $\text{NH}_4\text{BrO}_3$  = bromsaures Ammonium,
- 4).  $\text{NH}_4\text{JO}_3$  = jodsaures Ammonium.

1). Das chlorsaure Ammonium oder  
Ammoniumchlorat =  $\text{NH}_4\text{ClO}_3$  entsteht

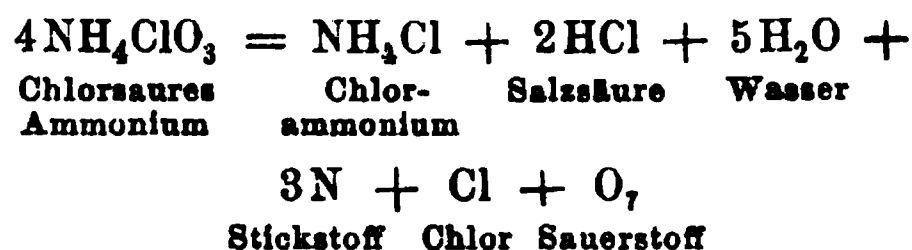
a). beim Neutralisieren von Chlorsäurelösung mit Ammoniak oder Ammoniumkarbonat entsprechend den zwei Gleichungen:



b). durch Behandeln einer wässerigen Lösung von chlorsaurem Baryum mit kohlensaurem Ammon, wobei im Sinne der Gleichung:



**Erkl. 596.** Bei der Zersetzung des festen chlorsauren Ammons bilden sich folgende Produkte: Salmiak, Salzsäuregas, Wasserdampf, Stickstoff, Chlor und Sauerstoff, gemäss folgender Gleichung:

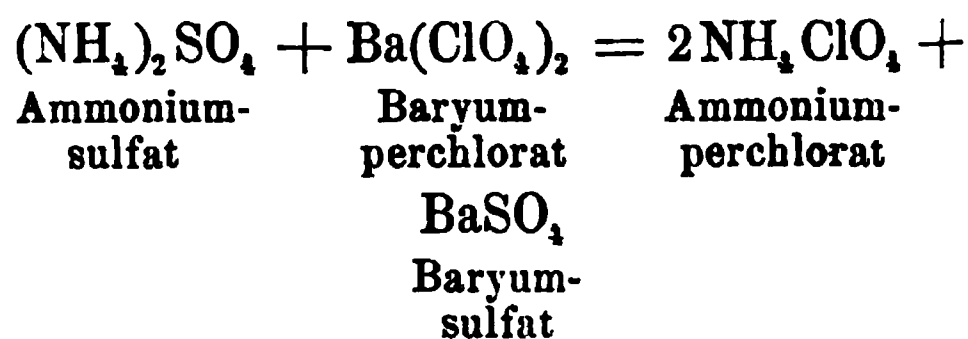


Zu beachten ist, dass diese Zersetzung stets unter Ausstrahlung eines rötlichen Lichtes vor sich geht.

**Ammoniumchlorat und Baryumkarbonat entstehen.**

Es kristallisiert in Prismen, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Beim Aufbewahren zersetzt<sup>1)</sup> es sich in kurzer Zeit explosionsartig, ebenfalls beim Erhitzen (schon gegen 100°) findet äusserst lebhaft Verpuffung unter Entwicklung stechend riechender Gase statt. Wie alle Chlorate, so lässt sich auch das chlorsaure Ammonium mit leicht entzündlichen Substanzen gemischt durch Schlag oder Stoss leicht zur Explosion bringen.

2). Das **überchlorsaure Ammonium** oder **Ammoniumperchlorat** =  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  entsteht in einfacher Weise durch Einwirkung von schwefelsaurem Ammonium auf überchlorsaures Baryum gemäss der Gleichung:



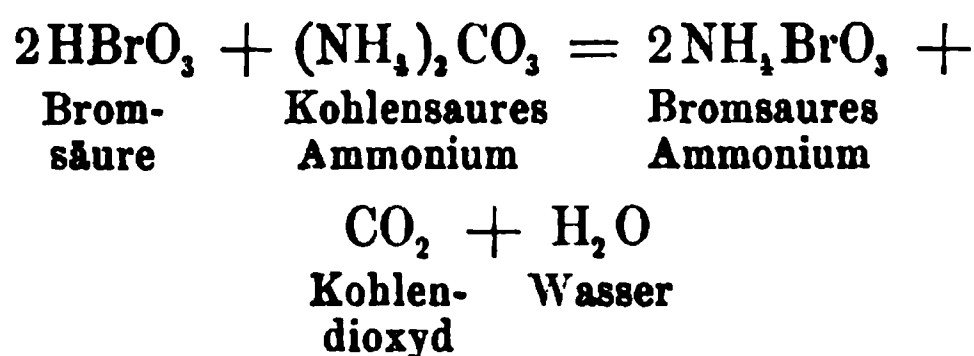
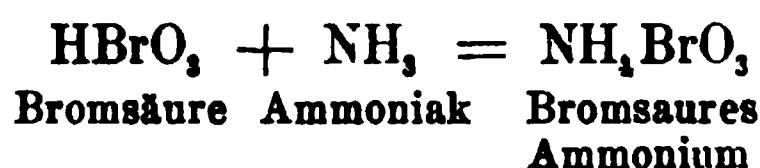
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 596.



und kristallisiert in rhombischen Kristallen, die in Wasser weit löslicher<sup>1)</sup> sind als das analoge Kaliumsalz.

3). Das **bromsaure Ammonium** oder **Ammoniumbromat**  $= \text{NH}_4\text{BrO}_3$  wird in analoger Weise dargestellt wie das Ammoniumchlorat, also nach folgenden Gleichungen:

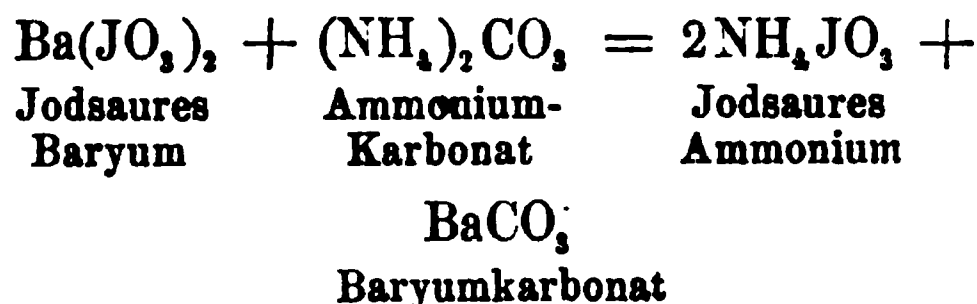
**Erkl. 597.** 1 Teil Ammonperchlorat löst sich in 5 Teilen Wasser, während 1 Teil Kaliumperchlorat bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 80 Teile Wasser verlangt.



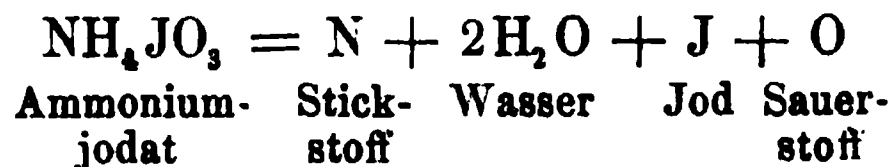
**Erkl. 598.** Von der Ueberjodssäure ( $\text{HJO}_4$ ) sind ebenfalls einige Ammonsalze bekannt wie Monoammoniumperjodat  $= \text{NH}_4\text{JO}_3$  und Tetraammoniumperjodat  $= (\text{NH}_4)_4\text{J}_2\text{O}_9 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Dieselben bieten aber nur geringes Interesse.

Es kristallisiert in Nadeln, verpufft bereits bei gewöhnlicher Temperatur und zwar noch heftiger als das Chlorat.

4). Das **jodsaure Ammonium** oder **Ammoniumjodat**<sup>2)</sup>  $= \text{NH}_4\text{JO}_3$  bildet sich in glatter Weise durch Zersetzung von jodsaurem Baryum mit Ammonkarbonat entsprechend der Gleichung:



Es bildet quadratische, in kaltem Wasser wenig lösliche Kristalle und zersetzt sich gegen  $150^\circ$  glatt in Stickstoff, Wasserdampf, Jod und Sauerstoff gemäss der Gleichung:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 597.

<sup>2)</sup> „ „ 598.



**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

Bemerkt sei hier nur:

- 1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den **sofortigen und dauernden** Gebrauch zu gestatten.
- 2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.
- 3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.
- 4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft
- 5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.
- 6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.
- 7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch für Lehrer und Examinatoren, das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch für Fachleute und Techniker jeder Art.**
- 8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

 Das vollständige

## **Inhaltsverzeichnis** **der bis jetzt erschienenen Hefte**

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

# PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25 S. pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen, etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkheit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teiles der mathematischen Disziplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit übrig bleibt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehalten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schul-Unterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapitale lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

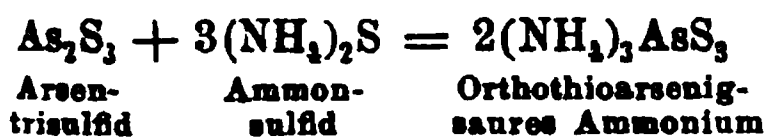
Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

**Stuttgart.**

**Die Verlagshandlung.**

**Erkl. 603.** Wässerige Lösungen von Polysulfiden des Ammoniums können daher auf einfachem Wege durch Auflösen von Schwefel in einer Ammoniumsulfidlösung gewonnen werden.

**Erkl. 604.** Zu den Sulfiden, welche vom Schwefelammonium gelöst werden, gehören unter anderem das Schwefelarsen und Schwefelantimon. Hierbei bilden sich Ammonsalze von Orthothiosäuren, z. B. Arsentrisulfid wird entsprechend der Gleichung:

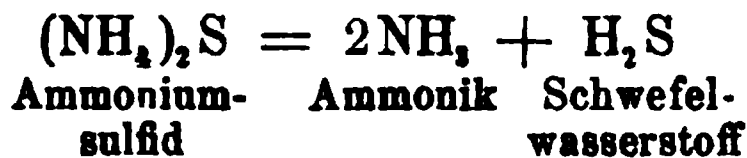


zu orthothioarsenigsaurem Ammonium gelöst.

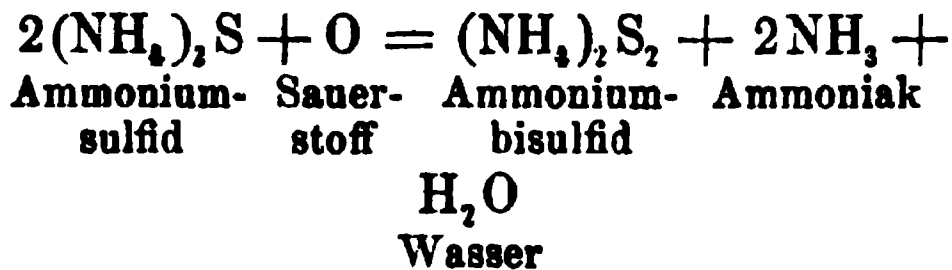
**Erkl. 605.** Auch das Vierfachschwefelammonium oder Ammoniumtetrasulfid  $= (\text{NH}_4)_2\text{S}_4$  ist dargestellt, wegen seiner leichten Zersetzlichkeit aber nicht näher untersucht worden.

**Erkl. 606.** Für das Fünffachschwefelammonium wird bisweilen wohl auch noch folgende Bezeichnung: Ammoniumquiquiesulfuret gebraucht.

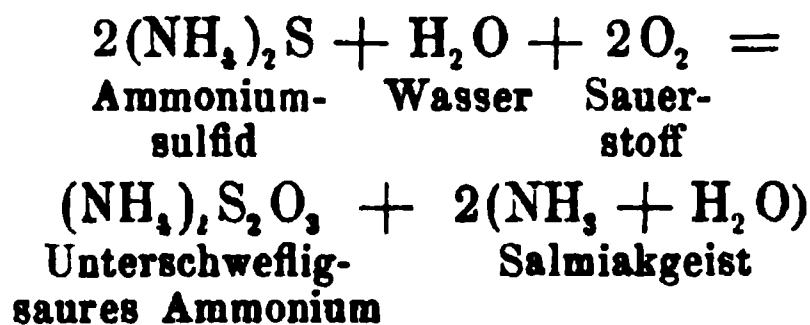
Selbst beim schwachen Erhitzen (gegen  $50^\circ$ ) wird dasselbe vollständig in Ammoniak und Schwefelwasserstoff entsprechend der Gleichung:



zersetzt. Seine wässerigen, im frischen Zustande farblosen Lösungen färben sich beim Stehen an der Luft gelb, indem sich gemäss der Gleichung:

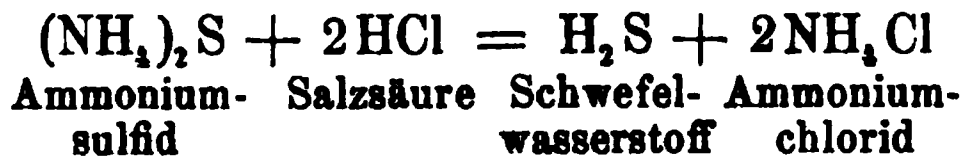


neben Ammoniak und Wasser das gelbgefärbte, lösliche Ammoniumbisulfid bildet. Gleichzeitig entsteht daneben unterschwefligsaures Ammonium  $= (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ , dessen Bildung sich nach folgender Gleichung vollzieht:



In seinen wässerigen Lösungen vermag das Ammoniumsulfid Schwefel unter Bildung von Polysulfiden aufzunehmen<sup>1)</sup>.

Von Säuren wird das Ammonsulfid, sowohl in fester Form als in gelöstem Zustande, unter Schwefelwasserstoffentwicklung zerlegt, indem sich das Ammonsalz der angewandten Säure bildet. Die Zersetzung des Ammoniumsulfids durch Salzsäure z. B. entspricht der Gleichung:



Mit einer Reihe von Sulfiden<sup>2)</sup> gewisser Metalloide vereinigt sich das Ammoniumsulfid, wie das analoge Kaliumsulfid, zu Salzen der sog. Thiosäuren.

2). Das Fünffachschwefelammonium<sup>3)</sup> oder Ammoniumpentasulfid  $= (\text{NH}_4)_2\text{S}_5$  bildet sich, wenn in eine Lösung von

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 603.

<sup>2)</sup> „ „ 604.

<sup>3)</sup> „ „ die Erkl. 605 u. 606

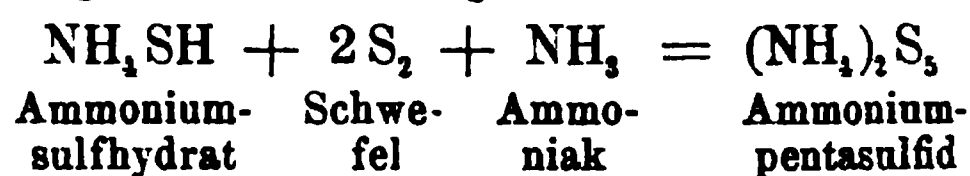
**Erkl. 607.** Das Ammoniumpentasulfid ist an der Luft, wie weiter unten angegeben, sehr unbeständig.

**Erkl. 608.** Eine der Kalischwefelleber analoge Verbindung ist auch in der Ammoniumreihe unter der Bezeichnung: flüchtige Schwefelleber oder lat. Hepar sulfuris volatile, Liquor Bequini, Liquor fumans Boyli bekannt. Sie besteht, wie jene, vorwiegend aus Polysulfiden und wird in der Weise bereitet, dass man ein Gemisch von 3 Teilen gelöschtem Kalk, 2 Teilen Salmiak und 1 Teil Schwefel bis zur Trockene abdestilliert. Sie ist eine an der Luft rauchende, scharf riechende, gelbe Flüssigkeit, welche nicht einheitlich ist, vielmehr verschiedene Ammonopolysulfide enthält.

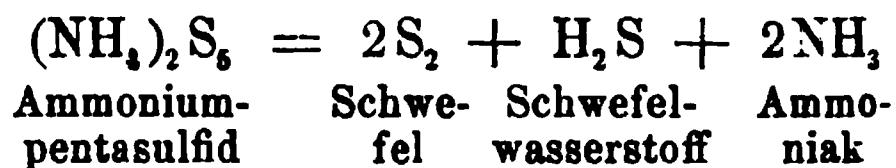
Dem Hepar sulfuris volatile ähnlich verhält sich der Liquor ammonii sulfurati (von dem lat. liquor = Flüssigkeit, also = Schwefelammonflüssigkeit). Derselbe wurde früher in der Medizin benutzt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in ein Gemisch von 1 Teil Schwefel und 6 Teilen Salmiakgeist bei Luftabschluss gewonnen.

**Erkl. 609.** Das Ammoniumheptasulfid ist auch insofern interessant, als die analogen Verbindungen des Kaliums und Natriums nicht existenzfähig zu sein scheinen.

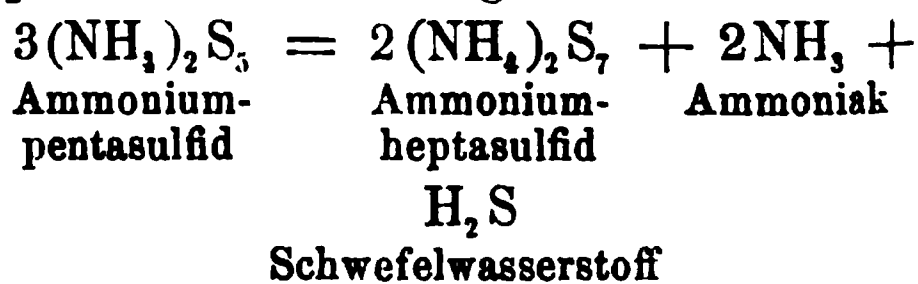
Ammoniumsulfhydrat, in welcher Schwefel suspendiert ist, Ammoniakgas eingeleitet, darauf das überschüssige Ammoniak mittelst Schwefelwasserstoff gesättigt und nun nach dem Zusatz von Schwefel nochmals Ammoniakgas hindurchgeleitet wird. Bei weiterer Behandlung mit Schwefelwasserstoff erstarrt alsdann die Flüssigkeit zu einem Brei, welcher in der Wärme sich wieder auflöst. Aus der heissen, vor Luftzutritt geschützten<sup>1)</sup> Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten das Ammoniumpentasulfid in kristallisierter Form aus. Seine Bildung verläuft im Sinne folgender Gleichung:



Das Fünffachschwefelammon kristallisiert in grossen rötlichen Säulen, welche aber höchst unbeständig sind und beim Aufbewahren an der Luft sich schon nach ganz kurzer Zeit unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas und Ammoniak zersetzen gemäss der Gleichung:



3). Das Siebenfachschwefelammonium oder Ammoniumheptasulfid =  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_7$  entsteht aus dem Pentasulfid, wenn dieses in einem verschlossenen, mit trockener Luft erfüllten, geräumigen Gefässe längere Zeit aufbewahrt wird. Hierbei entweichen aus dem Pentasulfid Ammoniak- und Schwefelwasserstoffgas, und es bleibt das Heptasulfid in rubinroten Kristallen zurück. Seine Bildung entspricht der Gleichung:



Das Heptasulfid<sup>2)</sup> ist etwas beständiger als das Pentasulfid, besitzt im übrigen aber die gleichen Eigenschaften wie dieses.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 607.

<sup>2)</sup> „ die Erkl. 608 und 609.

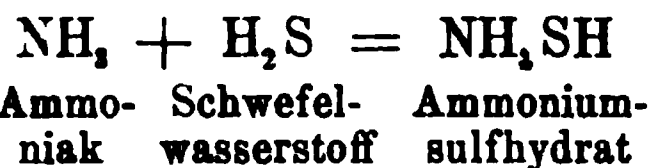


### 43). Ueber die Verbindung des Ammoniums mit Schwefel und Wasserstoff, das Ammoniumsulfhydrat oder Schwefelwasserstoffammonium.

**Frage 170.** Auf welche Weise entsteht das Ammoniumsulfhydrat und welche Eigenschaften besitzt dasselbe?

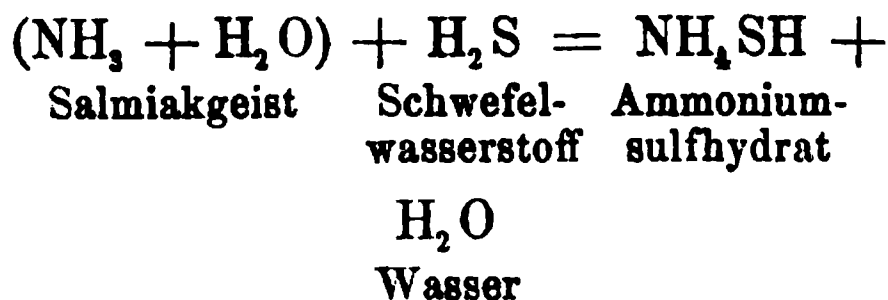
**Antwort.** Das Ammoniumsulfhydrat oder Schwefelwasserstoffammonium<sup>1)</sup> =  $\text{NH}_4\text{SH}$ <sup>2)</sup> entsteht:

a). in fester Form beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas<sup>3)</sup> in eine alkoholische Ammoniaklösung entsprechend der Gleichung:

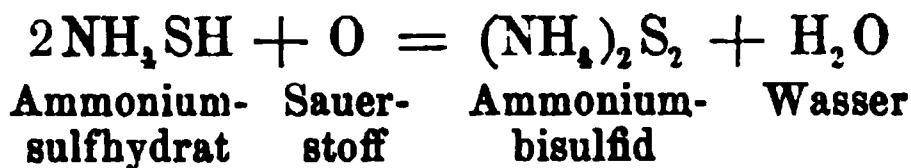


Das Sulfhydrat scheidet sich in kristallinischer Form aus.

b). als wässrige Lösung durch Sättigen von Salmiakgeist mit Schwefelwasserstoff:



Das Ammoniumsulfhydrat kristallisiert in farblosen Blättchen, welche alkalisch reagieren, nach Ammoniak und Schwefelwasserstoff riechen und sich sehr leicht verflüchtigen; beim Aufbewahren färbt es sich gelb, indem es sich unter dem Einflusse des Luftsauerstoffs in Polysulfide, gemäss der Gleichung:



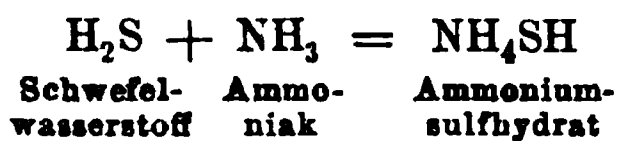
hauptsächlich in das nicht näher untersuchte Bisulfid =  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$  verwandelt. Ebenfalls färben sich wässrige Lösungen des Ammoniumsulfhydrats, welche in frischem Zustande farblos sind, beim Stehen gelb, indem auch hier Polysulfide sich bilden, welche gelb gefärbt sind. Unter der Bezeichnung „gelbes Schwefelammon“<sup>4)</sup> finden derartige wässrige Lö-

**Erkl. 610.** Das Ammoniumsulfhydrat führt zuweilen noch die Bezeichnung: Ammoniumhydrosulfid.

Das entsprechende Selenwasserstoffammonium =  $\text{NH}_4\text{SeH}$  ist ebenfalls dargestellt; es besitzt die gleichen Eigenschaften wie das Ammoniumsulfhydrat.

**Erkl. 611.** Wie in Erkl. 195 für das Kaliumsulfhydrat (KSH) angegeben, ist auch das Ammoniumsulfhydrat als Ammonsalz des Schwefelwasserstoffs aufzufassen.

**Erkl. 612.** Es ist noch zu erwähnen, dass sich Schwefelwasserstoff- und Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur stets im Verhältnisse gleicher Volumina, d. h. nach der Gleichung:



zu Ammoniumsulfhydrat vereinigen. Ueber die Vereinigung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak in der Kälte vergl. Antw. auf Frage 169.

**Erkl. 613.** In der analytischen Chemie bereitet man sich meistens die Lösungen des gelben Schwefelammoniums durch Auflösen von Schwefel in einer wässrigen Ammoniumsulfid-lösung (vergl. Erkl. 603).

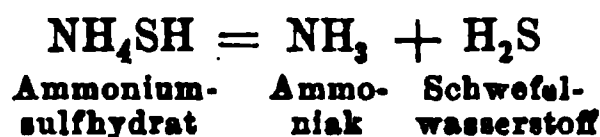
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 610.

<sup>2)</sup> „ „ 611.

<sup>3)</sup> „ „ 612.

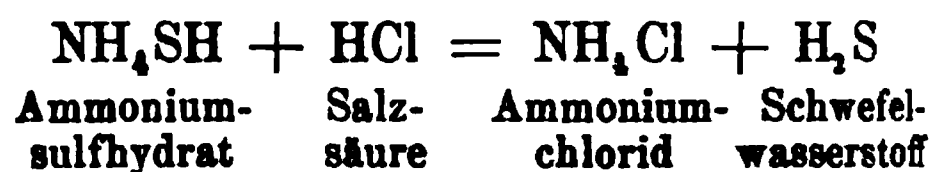
<sup>4)</sup> „ „ 613.

**Erkl. 614.** Das Ammoniumhydrosulfid erleidet selbst beim schwachen Erwärmen (gegen 45 °) Dissoziation, d. h. Spaltung in die Bestandteile Ammoniak und Schwefelwasserstoff gemäss der Gleichung:



sungen in der analytischen Chemie vielfache Verwendung.

Von Säuren wird das Sulfhydrat unter Schwefelwasserstoffentwicklung gemäss der Gleichung:



in das Ammonsalz der betr. Säure verwandelt. Beim Erwärmen wird das Ammoniumsulfhydrat dissoziiert<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 614.

#### 44). Ueber die Verbindungen des Ammoniums mit Schwefel und Sauerstoff, d. i. die Ammoniumsalze der verschiedenen Schwefelsäuren.

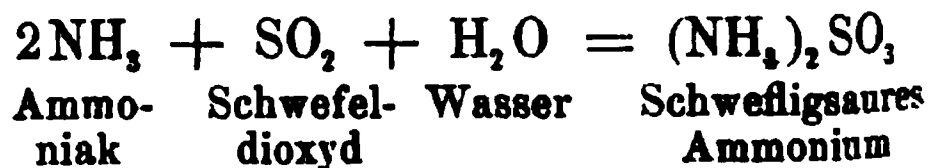
**Frage 171.** Was ist von den Ammonsalzen der verschiedenen Schwefelsäuren hinsichtlich ihrer Gewinnung, Eigenschaften und Verwendung anzuführen?

**Antwort.** Von Wichtigkeit sind nur die folgenden schwefelsauren<sup>1)</sup> Ammonsalze:

- 1). Schwefligsaures Ammonium . . . =  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ,
- 2). Schwefelsaures Ammonium . . . =  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,
- 3). Unterschweifligsaures Ammonium . . . =  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

**Erkl. 615.** Von selensauren Ammonsalzen sind nur das selensaure Ammonium =  $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$  und selenigsaure Ammonium =  $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_3$  eingehender untersucht. Dieselben besitzen aber keinerlei praktische Bedeutung.

1). Das (neutrale) schwefligsaure Ammonium, normale Ammoniumsulfid oder Biammoniumsulfid =  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  entsteht beim Einleiten von feuchtem d. i. nicht getrocknetem Schwefligsäure- und Ammoniakgas in absoluten Alkohol, entsprechend der Gleichung:



**Erkl. 616.** Sulfate sowie Selenate des Ammoniums kommen in der Natur nicht vor.

Hierbei scheidet sich das Ammoniumsulfid als wasserhaltiges Salz von der Formel  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  in weissen, glänzenden, monoklinen Kristallen aus. Es reagiert und schmeckt stark alkalisch. Es ist in Wasser leicht löslich und zersetzt

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 615 und 616.

**Erkl. 617.** Die wegen ihrer Unbeständigkeit nicht näher untersuchte Pyroschwefligsäure von der Formel  $H_2S_2O_5 = H_2SO_3 + SO_2$  steht zur Schwefligsäure in analoger Beziehung wie die Pyroschwefelsäure  $H_2S_2O_7 = H_2SO_4 + SO_3$  zur Schwefelsäure.

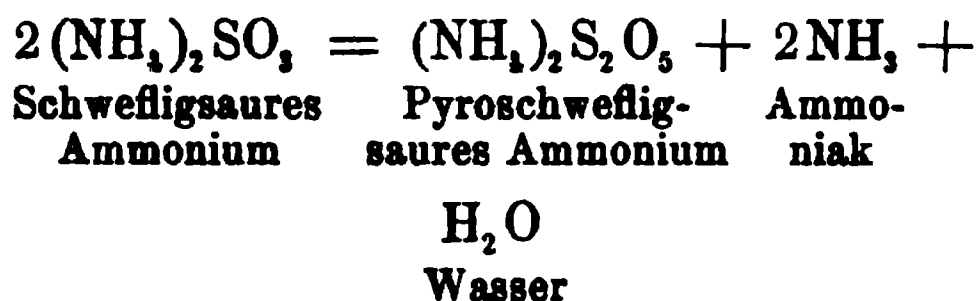
**Erkl. 618.** In den Zeiten, wo die Salzsäure noch nicht ein so billiges Handelsprodukt bildete als jetzt, wurde das Ammoniak der Gaswasser u. s. w. meist in Ammonsulfat übergeführt und daraus erst weiter mittelst Kochsalz (vergl. Erkl. 582) der Salmiak gewonnen. Zuweilen wurden wohl auch die in den wässrigen Destillaten der Knochenkohle- und Gasfabriken enthaltenen Ammonsalze durch Zusatz von schwefelsaurem Calcium (Gips) oder schwefelsaurem Eisen ( $FeSO_4$ ) direkt in Ammonsulfat übergeführt.

**Erkl. 619.** Das schwefelsaure Ammonium ist mit dem Kaliumsulfat isomorph (vergl. Antw. auf Frage 74).

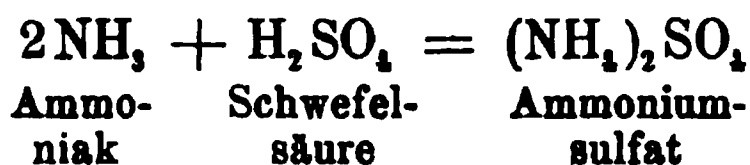
**Erkl. 620.** 100 Teile Wasser lösen bei  $16^\circ$  etwa 75 Teile schwefelsaures Ammonium.

**Erkl. 621.** Das schwefelsaure Ammonium findet ausgedehnte Verwendung, hauptsächlich zur Darstellung von Ammoniumalaun und als Düngemittel.

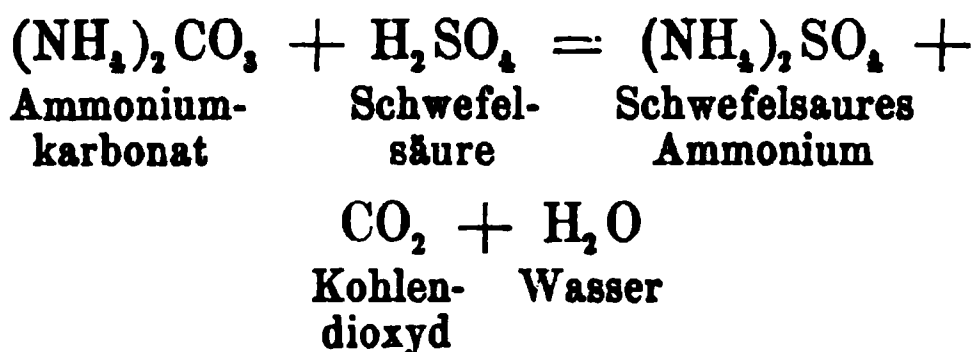
sich beim Erhitzen unter Abgabe von Wasser und Ammoniak in pyroschwefligsaures Ammon<sup>1)</sup>  $= (NH_4)_2S_2O_5$ , dessen Bildung der Gleichung entspricht:



2). Das **schwefelsaure Ammonium**, neutrale oder gesättigte Ammoniumsulfat oder Diammoniumsulfat  $= (NH_4)_2SO_4$  wird in gleicher Weise aus den Gaswassern gewonnen, wie der Salmiak, nur werden die nach dem Vermischen mit Kalkmilch aus dem Gaswasser beim Erwärmen entwickelten Ammoniakdämpfe in verdünnte Schwefelsäure<sup>2)</sup> geleitet, durch welche das Ammoniakgas in Ammonsulfat übergeführt wird, gemäss der Gleichung:



Auch aus dem Ammoniumkarbonat lässt es sich mittelst Schwefelsäure gewinnen nach folgender Gleichung:



Das Ammoniumsulfat<sup>3)</sup> kristallisiert in scharf salzig schmeckenden, wasserfreien rhombischen Prismen, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich<sup>4)</sup>, schmilzt bei  $140^\circ$  und zersetzt sich beim weiteren Erhitzen in schwefligsaures Ammonium, Wasser, Ammoniak und Stickstoff.

Es ist augenblicklich das wichtigste Ammonsalz<sup>5)</sup>.

3). Das **unterschweflig- oder dithionigsaure Ammonium**  $= (NH_4)_2S_2O_3$  bildet sich

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 617.

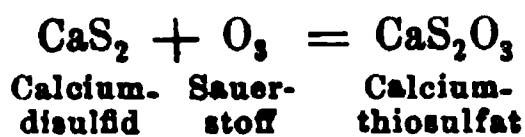
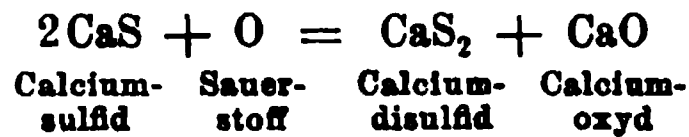
<sup>2)</sup> „ „ 618.

<sup>3)</sup> „ „ 619.

<sup>4)</sup> „ „ 620.

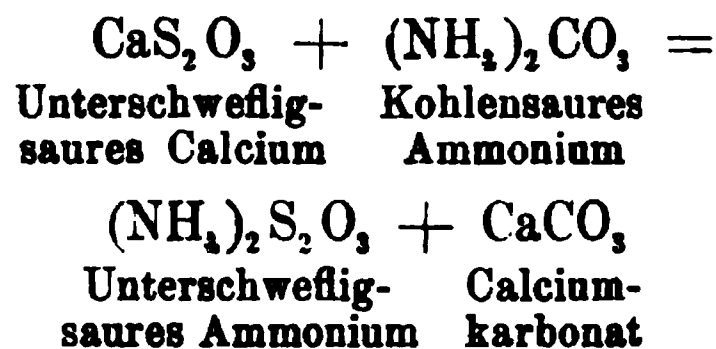
<sup>5)</sup> „ „ 621.

**Erkl. 622.** Das unterschwefligsaure Calcium ( $\text{CaS}_2\text{O}_3$ ) entsteht als wertvolles Nebenprodukt bei dem *Solvayschen* Sodaprozesse durch Oxydation des in den Sodarückständen enthaltenen Calciumsulfids nach den zwei Gleichungen:



(Vergl. Erkl. 363.)

bei der Einwirkung von unterschwefligsaurem Calcium<sup>1)</sup> auf Ammoniumkarbonat in wässriger Lösung entsprechend der Gleichung:



und scheidet sich nach dem Abfiltrieren des Calciumkarbonats aus der eingedampften Lösung in wasserhaltigen rhombischen Nadeln oder Tafeln von der Zusammensetzung  $3(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  aus. Es zerfließt an der Luft sehr schnell, besitzt aber keinerlei praktische Bedeutung und ist auch nicht eingehender untersucht.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 622.

## 45). Ueber die Ammonsalze der Phosphorsäuren, über die Ammoniumphosphate.

**Frage 172.** Was ist über die Gewinnung und Eigenschaften der wichtigsten Ammonphosphate zu bemerken?

**Erkl. 623.** Von der Orthophosphorsäure existieren auch noch die Salze:

$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  = zweifach saures orthophosphorsaures Ammonium,

$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  = neutrales orthophosphorsaures Ammonium,

sowie das gemischte Salz:

$\text{NH}_4\text{NaHPO}_4$  = orthophosphorsaures Natrium-Ammonium.

**Erkl. 624.** Auch das saure pyrophosphorsaure Ammonium =  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ist bekannt.

**Erkl. 625.** Von nur untergeordneter Bedeutung sind die Ammonsalze der Meta-, Unterphosphor- und Unterphosphorigsäure, welche sich durch Neutralisieren der betreffenden Säuren mittelst Ammoniaks leicht gewinnen lassen.

**Antwort.** Von den verschiedenen Ammoniumphosphaten<sup>1)</sup> seien die folgenden hervorgehoben:

1). Einfachsaures oder sekundäres orthophosphorsaures Ammonium =  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,

2). Neutrales pyrophosphorsaures Ammonium<sup>2)</sup> =  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,

3). Phosphorigsaures Ammonium =  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$ .

1). Das einfachsaure oder sekundäre orthophosphorsaure Ammonium =  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  wird dargestellt durch Neutralisieren von Orthophosphorsäure mittelst Ammoniakflüssigkeit oder Ammoniumkarbonatlösung und Eindampfen der Lösung<sup>3)</sup>. Es entsteht gemäss der Gleichungen:

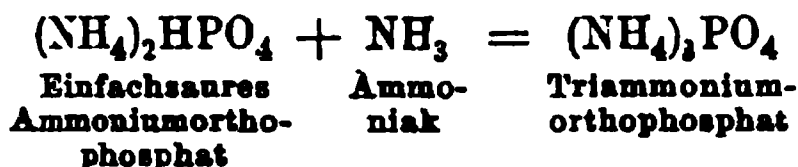
<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 623 und 625.

<sup>2)</sup> „ Erkl. 624.

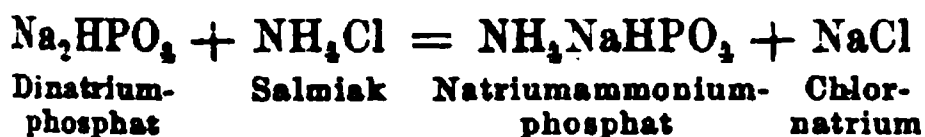
<sup>3)</sup> „ „ 626.

**Erkl. 626.** Beim Eindampfen der mit Salmiakgeist neutralisierten Lösung von Orthophosphorsäure ist von Zeit zu Zeit Ammoniak nachzufügen, weil das entstandene saure Ammonorthophosphat =  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , wie unten noch besprochen, leicht Ammoniak abgibt. Es muss deshalb dafür Sorge getragen werden, dass die zu verdampfende Flüssigkeit neutrale Reaktion behält.

**Erkl. 627.** Ausser dem zweifach und einfach sauren Ammonorthophosphat existiert auch noch das wegen seiner Schwerlöslichkeit charakteristische neutrale Triammoniumorthophosphat von der Formel =  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ . Dasselbe entsteht auf Zusatz von Salmiakgeist zu einer konzentrierten Lösung des einfachsauren Orthophosphats gemäss der Gleichung:

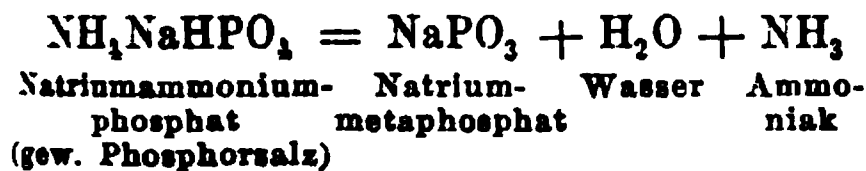


**Erkl. 628.** Von dem zweifachsauren Ammoniumorthophosphat =  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  leitet sich das gemischte Natriumammoniumorthophosphat =  $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4$  ab, welches unter der einfachen Bezeichnung „Phosphorsalz“ in der Probierkunde bei Lötrohrversuchen eine äusserst vielseitige Anwendung findet. Es wird dargestellt durch Auflösen äquivalenter Mengen von gewöhnlichem Natriumorthophosphat und von Salmiak in siedendem Wasser. Beim Erkalten scheidet sich das nach der Gleichung:



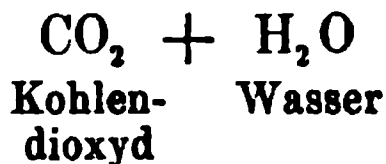
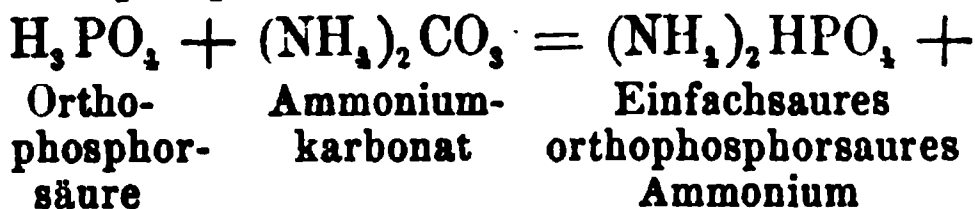
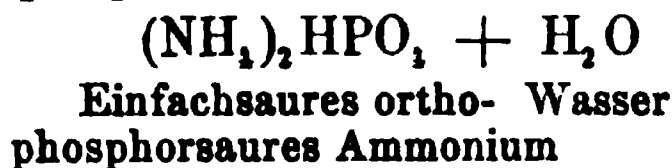
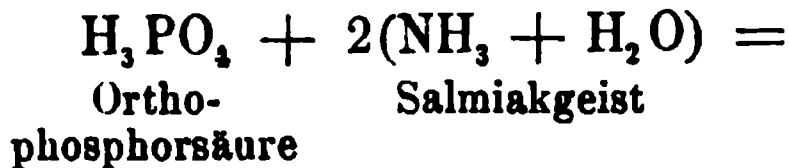
entstandene Natriumammoniumphosphat in grossen monoklinen Säulen aus.

Die Verwendung des Natriumammoniumphosphats in der Probierkunde beruht darauf, dass dasselbe beim Erwärmen Wasser und Ammoniak abgibt, hierdurch gemäss der Gleichung:

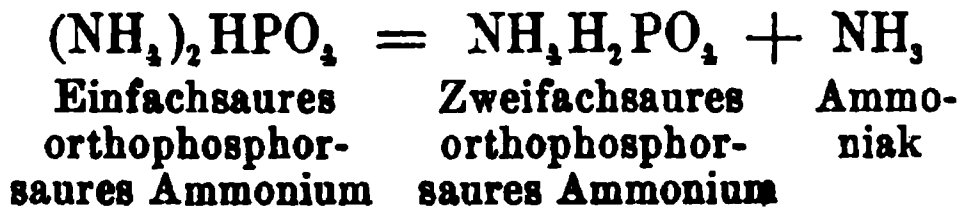


in Natriummetaphosphat verwandelt wird, welches seinerseits gewisse Oxyde bei der Schmelztemperatur zu lösen vermag, wobei charakteristisch gefärbte Schmelzen (sog. Perlen) entstehen; von der Farbe der betr. Perle lässt sich dann auf die Anwesenheit bestimmter Metalle schliessen.

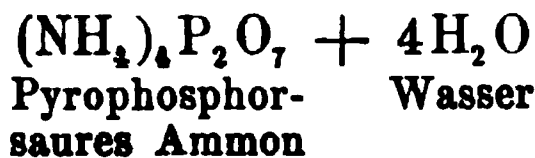
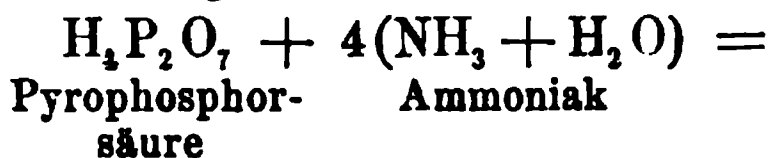
Das obige Natriumammoniumphosphat kommt schliesslich fertig gebildet im Harne sowie im Guano vor.



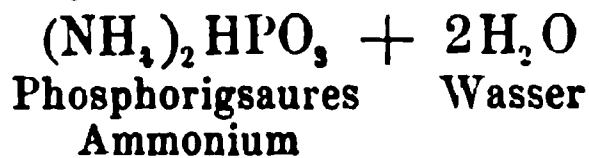
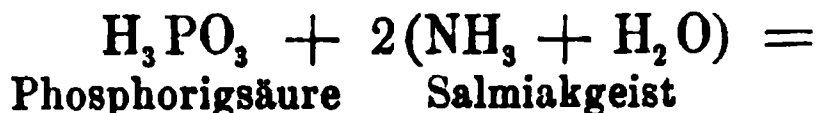
Es bildet grosse monokline Kristalle, die in Wasser leicht löslich sind und alkalische Reaktion besitzen. An der Luft verwittert es und geht unter Ammoniakentwicklung in das zweifachsaure Salz<sup>1)</sup> über:



2). Das neutrale di- oder pyrophosphorsäure Ammonium<sup>2)</sup> =  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$  scheidet sich aus einer mit Ammoniak übersättigten Lösung von Pyrophosphorsäure auf Zusatz von Alkohol nach einiger Zeit in Blättchen aus. Die Bildung desselben entspricht der Gleichung:



3). Das phosphorigsaure Ammonium, sog. gesättigte oder neutrale Ammoniumphosphit =  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$  entsteht, wenn eine wässrige Lösung von Phosphorigsäure<sup>3)</sup> mit Ammoniak gesättigt und die so erhaltene Flüssigkeit bis zur Kristallisation eingedampft wird. Das nach der Gleichung:



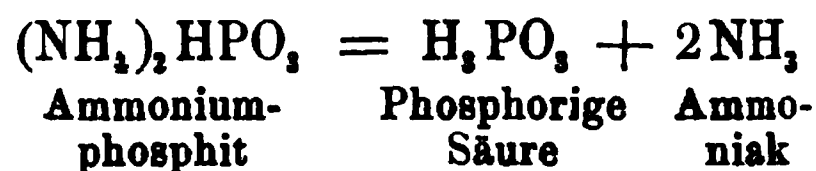
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 627.

<sup>2)</sup> „ „ 628

<sup>3)</sup> „ „ 629.

**Erkl. 629.** Ueber die Konstitution der phosphorigen Säure vergl. Antw. auf Frage 703, Bd I.

gebildete Ammoniumphosphit kristallisiert aus der eingedampften Lösung in zugespitzten vierseitigen Säulen. In Wasser ist es leicht löslich, an der Luft absorbiert es reichlich Wasser und zerfließt. Beim Erwärmen verliert es Ammoniak und verwandelt sich in Phosphorigsäure entsprechend der Gleichung:



## 46). Ueber die arsen- und arsenigsauren Ammoniumsalze.

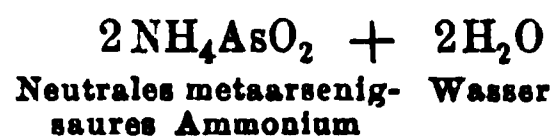
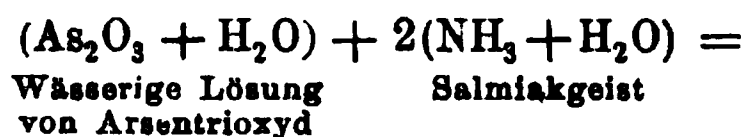
**Frage 173.** Welche Ammonsalze von der Arsen- und Arsenigsäure sind eingehender untersucht, wie werden dieselben erhalten und was ist über ihre Eigenschaften anzuführen?

**Erkl. 630.** Die Ammoniumsalze der Orthoarsensäure ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) entsprechen genau den analogen Kaliumsalzen (vergl. Antw. auf Frage 76).

**Erkl. 631.** Ueber die drei verschiedenen Salze von der Orthoarsensäure siehe Bd. I, Antw. auf Frage 747.

**Erkl. 632.** Ueber die arsenigsauren Salze oder Arsenite im allgemeinen vergl. Bd. I, Antw. auf Frage 741, sowie Erkl. 1958.

**Erkl. 633.** Das neutrale metaarsenigsaure Ammonium =  $\text{NH}_4\text{AsO}_2$  wird nach *Luyne*s in der Weise dargestellt, dass man eine wässrige Lösung von Arsentrioxyd bei etwa 70° mit Salmiakgeist neutralisiert. Entsprechend der Gleichung:



bildet sich hierbei neutrales metaarsenigsaures Ammonium. Beim Erkalten scheidet sich dasselbe in Form von Nadeln aus.

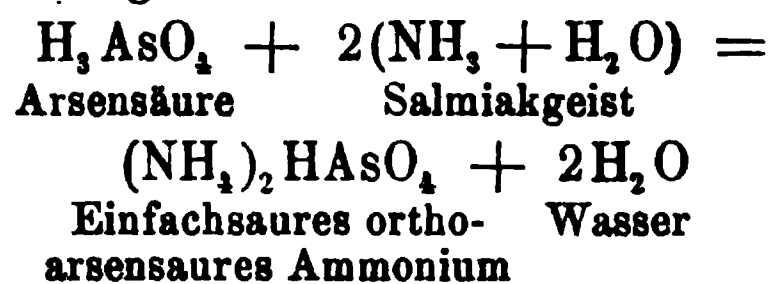
**Antwort.** Von der Orthoarsensäure =  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  sind drei Ammoniumsalze<sup>1)</sup> bekannt:

- a).  $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4$  = neutrales } orthoarsen-  
b).  $(\text{NH}_4)_2\text{HAsO}_4$  = einfachsaures } saures Am-  
c).  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{AsO}_4$  = zweifachsaures } monium oder  
Ammonium-  
arsenat

und von der sog. Metaarsenigsäure<sup>2)</sup> =  $\text{HAsO}_2$  das Salz:

- d).  $(\text{NH}_4)\text{AsO}_2$  = neutrales metaarsenigsaures Ammonium<sup>3)</sup>.

1). Das einfachsaure orthoarsensaure Ammonium<sup>4)</sup> =  $(\text{NH}_4)_2\text{HAsO}_4$  bildet sich, wenn zu einer konzentrierten wässrigen Arsensäurelösung soviel Salmiakgeist hinzugesetzt wird, bis ein Niederschlag sich bildet. Das auf diese Weise gemäss der Gleichung:



entstandene Salz fällt langsam in deutlichen Kristallen aus, welche in Wasser nicht leicht löslich sind. Beim Aufbewahren an der Luft verliert es Ammoniak und geht entsprechend der Gleichung:

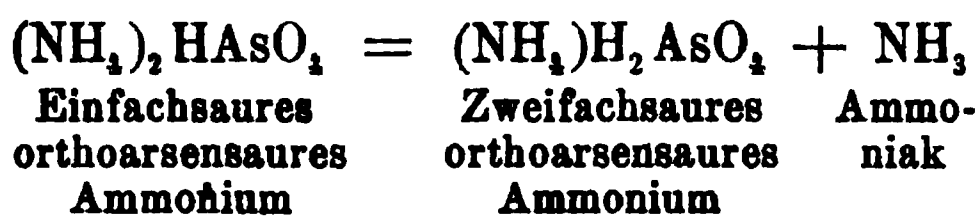
<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 630 und 631.

<sup>2)</sup> „ Erkl. 632.

<sup>3)</sup> „ „ 633.

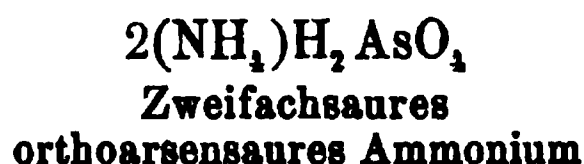
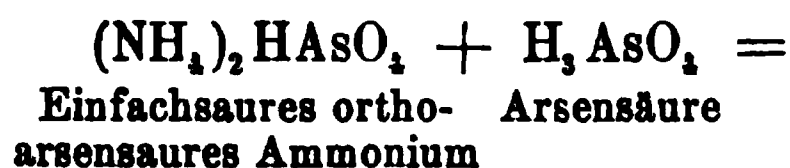
<sup>4)</sup> „ „ 634.





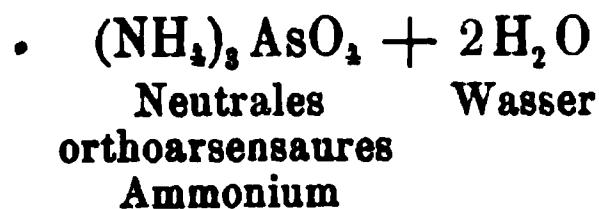
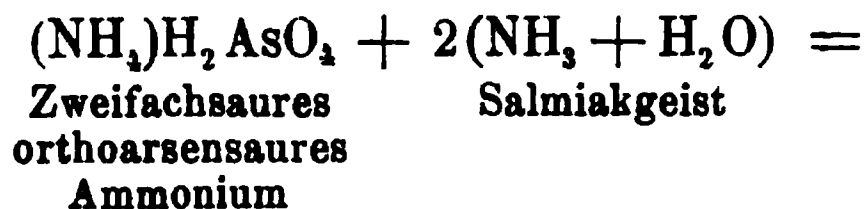
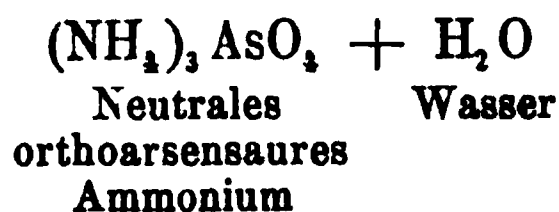
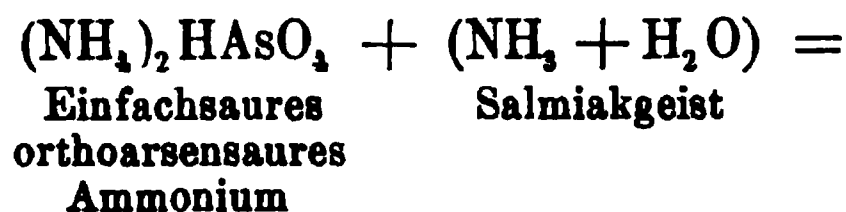
in das zweifachsaure Salz über.

2). Das **zweifachsaure orthoarsensaure Ammonium** oder zweifachsaure Ammonorthoarsenat  $= (\text{NH}_4)\text{H}_2\text{AsO}_4$  bildet sich ausserdem noch, wenn der wässrigen Lösung des einfachsauren Salzes Arsensäurelösung zugesetzt wird:



Auch dieses Salz ist durch seine deutliche Kristallisation charakterisiert; in Wasser ist es leicht löslich.

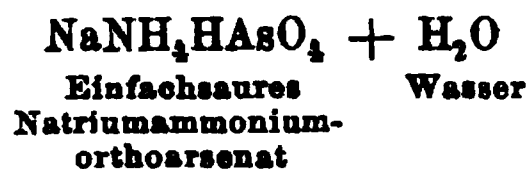
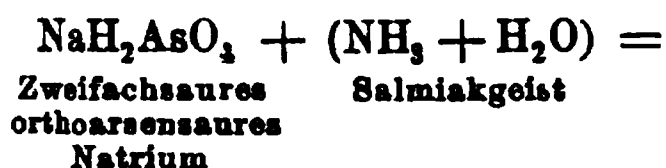
3). Das **neutrale orthoarsensaure Ammonium** oder Ammoniumarsenat  $= (\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4$  wird schliesslich in der Weise erhalten, dass man konzentrierte wässrige Lösungen des einfach- oder zweifachsauren Salzes mit überschüssiger Ammoniaklösung versetzt. Seine Bildung entspricht den Gleichungen:



Es besitzt deutliche Kristallisation und ist von den drei Ammoniumsalzen der Orthoarsensäure am wenigsten löslich.

Erkl. 684. Auch ein gemischtes einfachsaures Natriumammoniumorthoarsenat von der Formel  $\text{NaNH}_4\text{HAsO}_4$  ist bekannt.

Dasselbe bildet sich beim Neutralisieren einer wässrigen Lösung des zweifachsauren Natriumorthoarsenats ( $\text{NaH}_2\text{AsO}_4$ ) mit Salmiakgeist gemäss der Gleichung:



Dasselbe scheidet sich beim Eindampfen in kristallisierter Form aus.



## 48). Ueber die borsauen Ammoniumsalze.

**Frage 175.** Was ist über die borsauen Ammoniumsalze bemerkenswert?

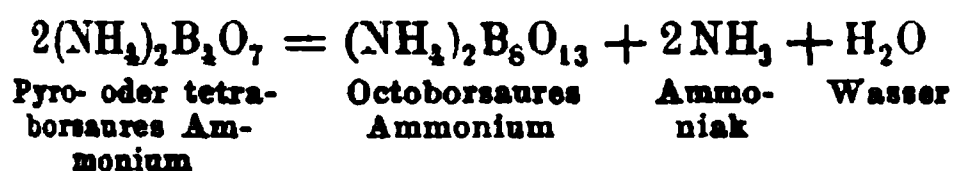
**Antwort.** Sicher bekannt sind nur folgende 2 Ammoniumborate<sup>1)</sup>:

a).  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7$  = pyroborsaures Ammonium und

b).  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_8\text{O}_{13}$  = octoborsaures Ammonium.

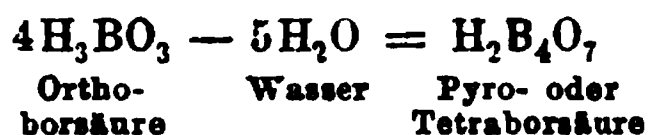
**Erkl. 638.** Ueber die Pyro- oder Tetrabor-säure =  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$  vergl. Bd. I, Antw. auf Fr. 816.

**Erkl. 639.** Hervorzuheben ist, dass beim Eindampfen einer Lösung von Ammoniumpyroborat bei höherer Temperatur letzteres sich zersetzt und gemäss der Gleichung:



in das sogenannte octoborsaure Ammonium =  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_8\text{O}_{13}$  verwandelt wird.

**Erkl. 640.** In gleicher Weise wie man sich die Pyroborsäure als durch Austritt von 5 Molekulan Wasser aus 4 Molekulan Orthoborsäure gemäss der Gleichung:



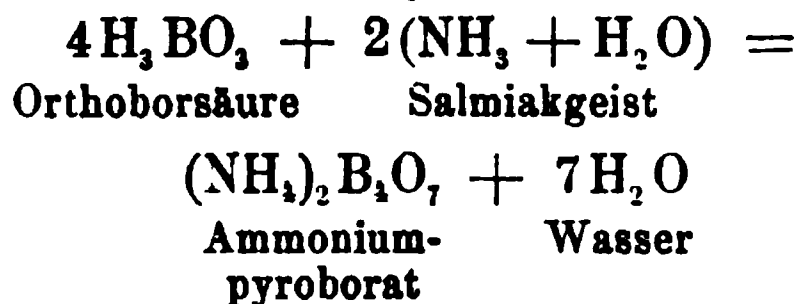
entstanden denken kann<sup>1)</sup>, muss man sich die hypothetische Octoborsäure aus 8 Molekulan Orthoborsäure durch Austritt von 11 Molekulan Wasser gebildet vorstellen, wie es der Gleichung entspricht:



<sup>1)</sup> Siehe Bd. I, Erkl. 2110.

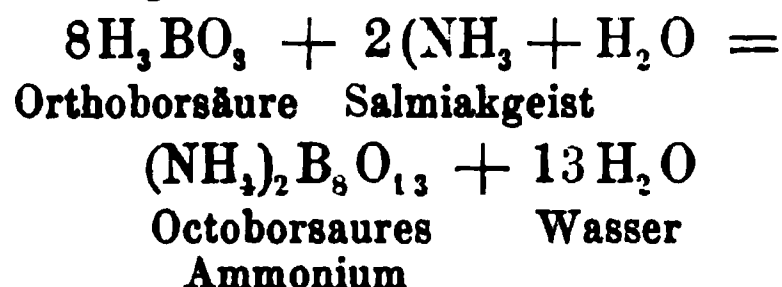
**Erkl. 641.** Da der Salmiakgeist sowie das kohlen-saure Ammonium nur ganz geringe Mengen, selbst von frisch gefällter und nicht getrockneter Kieselsäure aufzulösen vermögen, so ist es bislang nicht gelungen, Ammonsalze der Kieselsäuren darzustellen.

1). Das **pyroborsaure** oder **tetrabor-saure Ammonium** =  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7$  bildet sich beim Auflösen von Borsäure in warmem konzentrierten Salmiakgeist gemäss der Gleichung:



Das so entstandene Pyroborat fällt, wenn obiges Reaktionsgemisch in einem verschlossenen Gefässe sich langsam abkühlt, in wasserhaltigen Kristallen von der Zusammensetzung =  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$  aus. Es riecht stark ammoniakalisch und ist an der Luft äusserst unbeständig<sup>2)</sup>, indem es unter Ammoniakverlust in (nicht weiter untersuchte) saure Salze übergeht.

2). Das **octoborsaure Ammonium**<sup>3)</sup> =  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_8\text{O}_{13}$  entsteht, wenn eine Auflösung von Borsäure in überschüssigem Ammoniak bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches gekocht wird. Beim eindampfen scheidet sich das nach der Gleichung:



gebildete Ammoniumoctoborat in farblosen rhombischen Kristallen aus, welche wasserhaltig sind und die Formel  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_8\text{O}_{13} + 6\text{H}_2\text{O}$  besitzen.

Im Gegensatz zum Pyroborat ist dieses Salz äusserst beständig. (Siehe Erkl. 641.)

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 638.

<sup>2)</sup> „ „ 639.

<sup>3)</sup> „ „ 640.

## b). Ueber die Metalle der alkalischen Erden, die sog. Erdalkalimetalle im allgemeinen.

**Frage 176.** Welche allgemeinen Eigenschaften sind für die Erdalkalimetalle charakteristisch?

**Erkl. 642.** Die Oxyde der vier Elemente Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium wurden früher als „alkalische Erden“ bezeichnet, weil dieselben in ihrem chemischen Verhalten einerseits den Alkalien, d. i. den Oxyden der Alkalimetalle, andererseits den eigentlichen Erden, d. i. den Oxyden der Erdmetalle gleichen. Auf obige Benennung ist dann weiter auch die Bezeichnung „Erdalkalimetalle oder Metalle der alkalischen Erden“ für die genannten vier Elemente zurückzuführen.

**Erkl. 643.** Isoliert wurden die vier Erdalkalimetalle in metallischem Zustande zuerst von *Davy* und zwar aus ihren Amalgamen.

**Erkl. 644.** Ein charakteristischer Unterschied zwischen den Erdalkalimetallen und den Alkalimetallen liegt besonders darin, dass die kohlen-sauren, schwefelsauren und phosphor-sauren Salze der ersteren in Wasser völlig oder fast unlöslich sind, während die entsprechenden Salze der Alkalimetalle (mit Ausnahme des Lithiumkarbonats und -phosphats) gerade durch ihre leichte Löslichkeit in Wasser ausgezeichnet sind.

**Antwort.** Die Metalle der alkalischen Erden (Erdalkalimetalle)<sup>1)</sup> sind sämtlich zweiwertig und spezifisch schwerer als Wasser. Im frischen Zustande<sup>2)</sup> besitzen sie Glanz, den sie an der Luft allmählich verlieren; jedoch ist die Affinität zum Sauerstoff bei ihnen schwächer als bei den Alkalimetallen. Gleich den letzteren vermögen sie das Wasser zu zersetzen. Die hierbei entstehenden Hydroxyde reagieren basisch, aber schwächer als die Alkalihydroxyde und sind, mit Ausnahme des Magnesiumoxydhydrats, in Wasser löslich. Abgesehen vom Baryumhydroxyd, welches in der Glühhitze beständig ist, zersetzen sich die Hydroxylverbindungen der Erdalkalimetalle bei höherer Temperatur in Oxyd und Wasser. Während die Salze der Alkalimetalle sich fast sämtlich und zwar sehr leicht in Wasser lösen, ist die Mehrzahl der Erdalkalimetallsalze in Wasser entweder unlöslich oder sehr schwer löslich<sup>3)</sup>. Die kohlen-sauren Salze der Erdalkalimetalle sind bei höherer Temperatur nicht beständig, sondern gehen unter Kohlendioxydverlust in Oxyde über.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 642.

<sup>2)</sup> „ „ 643.

<sup>3)</sup> „ „ 644.

## I. Ueber das Baryum.

Symbol = Ba. Atomgewicht = 137. Zweiwertig.

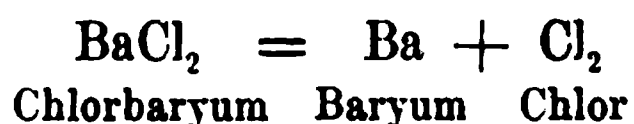
### 1). Ueber die Darstellung des Baryums im allgemeinen.

**Frage 177.** Wie wird metallisches Baryum gewonnen?

**Erkl. 645.** *Scheele* und *Hahn* haben zuerst gefunden, dass in dem natürlich vorkommenden schwefelsauren Baryum ein bis dahin unbekanntes Oxyd enthalten sei, welches die spezifische Schwere des Minerals bedingen müsse und das sie aus diesem Grunde „Schwererde“, Baryterde oder Baryt von dem griechischen βαρύς (*barús*) = schwer nannten. 1808 gelang es *Davy*, das Metall selbst zu isolieren, welchem nun die Bezeichnung „Baryum“ gegeben wurde.

**Antwort.** In metallischem Zustande wird das Baryum<sup>1)</sup> gewonnen<sup>2)</sup>:

1). Mittelt des elektrischen Stromes aus Baryumchlorid, welches von demselben entsprechend der Gleichung:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 645.

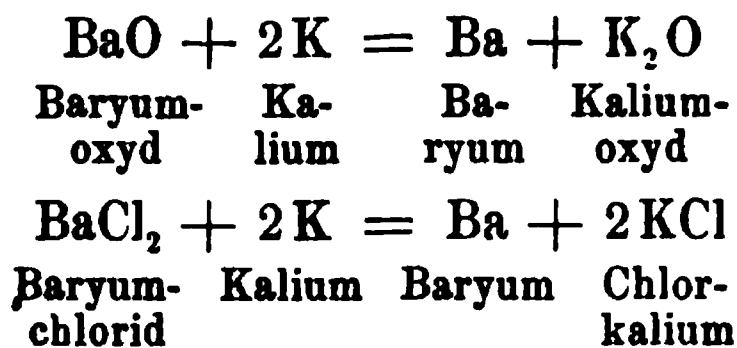
<sup>2)</sup> „ „ 647.

**Erkl. 646.** Während das metallische Baryum in der Natur nicht vorkommt und auch nicht vorkommen kann, finden sich Verbindungen desselben ziemlich häufig; dahin gehören namentlich der Schwerspath (schwefelsaures Baryum) und der Witherit (kohlensaures Baryum). Ausserdem kommen noch die Doppelverbindungen: Barytcoelestin, das Gemisch von schwefelsaurem Baryum, Strontium und Calcium, sowie der Barytocalcit, ein aus kohlensaurem Baryum und Calcium bestehendes Mineral, natürlich vor. Von untergeordneter Bedeutung ist ferner das Hartmanganerz oder der Psilomelan von der Zusammensetzung  $\text{MnO} + \text{BaO} + \text{MnO}_2$ .

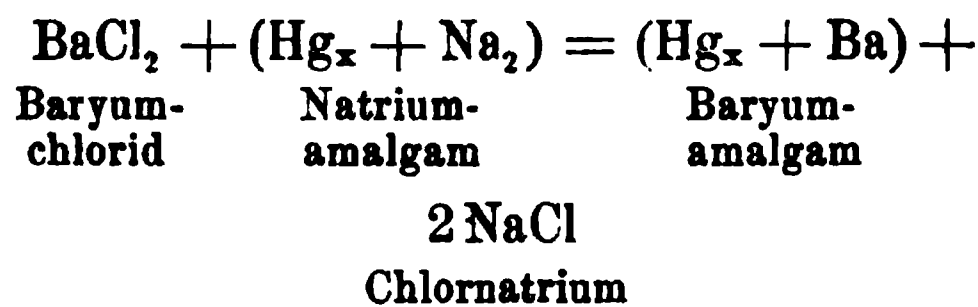
**Erkl. 647.** Das Baryumamalgam scheidet sich als eine weiche Masse ab, die mittelst Wassers zunächst von dem etwa anhängenden, bei der Reaktion entstandenen Kochsalz befreit wird und nach dem Trocknen direkt erhitzt werden kann. Die Temperatur darf, falls die Operation in Glasgefässen vorgenommen wird, nicht über Rotglut steigen, da sonst das Glas von dem gebildeten Baryum zersetzt wird.

in seine Bestandteile Baryum und Chlor gespalten wird.

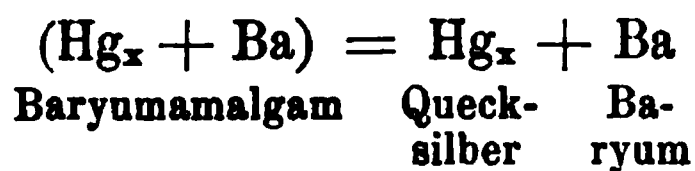
2). Durch Einwirkung von Kalium auf Baryumoxyd oder Chlorbaryum bei Rotglut gemäss den Gleichungen:



3). Am bequemsten, wenn in eine gesättigte, wässrige, heisse Chlorbaryumlösung Natriumamalgam eingetragen und das hierbei nach der Gleichung:



entstehende Baryumamalgam im Wasserstoffstrome erhitzt wird. Letzteres zersetzt sich dabei gemäss der Gleichung:



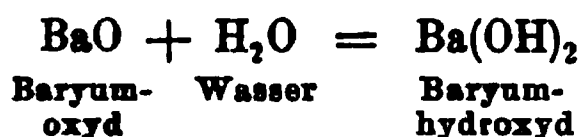
in seine Bestandteile: Quecksilber, das infolge seiner Flüchtigkeit verdampft, und Baryum, welches zurückbleibt.

## 2). Ueber die Eigenschaften des Baryums im allgemeinen.

**Frage 178.** Was für Eigenschaften besitzt das Baryum in metallischem Zustande?

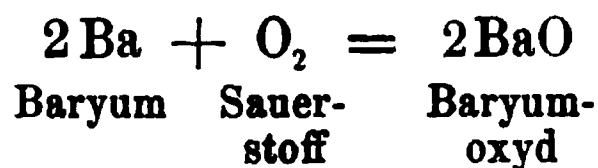
**Erkl. 648.** Wird metallisches Baryum an der Luft bis zum Rotglühen erhitzt, so verbrennt es mit hellleuchtender rotgrüner Flamme zu Oxyd.

**Erkl. 649.** Da das Baryumoxyd begierig Wasser anzieht, solches in der Luft stets vorhanden ist, so wird das aus dem Metalle zunächst entstandene Oxyd entsprechend der Gleichung:



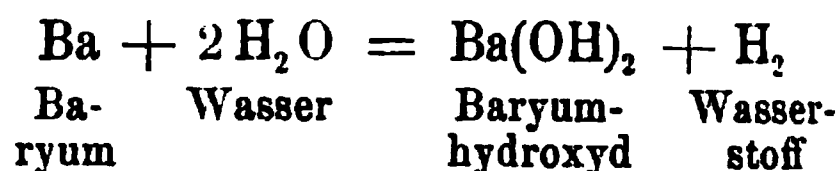
weiter in Baryumhydroxyd verwandelt.

**Antwort.** Das Baryum ist ein hellgoldgelbes, glänzendes Metall vom spezifischen Gewichte 3,6. Bei Rotglut schmilzt es unter Luftabschluss<sup>1)</sup>, ohne sich zu verflüchtigen. An der Luft oxydiert es sich rasch zu Baryumoxyd<sup>2)</sup> entsprechend der Gleichung:



Das Wasser wird von demselben äusserst energisch schon bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt, indem nach der Gleichung:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 648. <sup>2)</sup> Siehe Erkl. 649.



das Baryum als Hydroxyd in Lösung geht, während Wasserstoff in Freiheit gesetzt wird.

## 49). Ueber die Verbindungen des Baryums mit Sauerstoff.

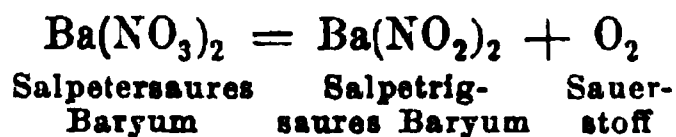
**Frage 179.** Welche Sauerstoffverbindungen des Baryums sind bekannt?

**Erkl. 650.** Alle löslichen Verbindungen des Baryums sind starke Gifte. Als Gegenmittel bei Baryumvergiftungen sind verdünnte Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze, wie Bittersalz oder Glaubersalz zu empfehlen.

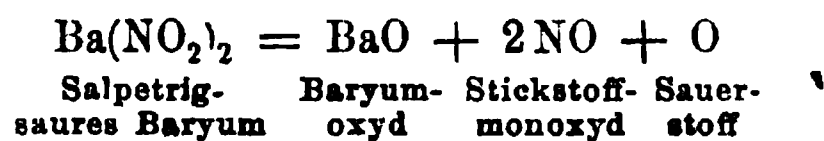
**Erkl. 651.** Verbindungen des Baryums mit Wasserstoff sind bis jetzt nicht bekannt.

**Erkl. 652.** Ueber die Bezeichnung: Baryt und Baryterde vergl. Erkl. 646.

**Erkl. 653.** Das salpetersaure Baryum =  $\text{Ba(NO}_3)_2$  schmilzt beim Erhitzen und verwandelt sich zunächst unter Abgabe von 2 Atomen Sauerstoff gemäss der Gleichung:



in salpetrigsaures Salz, welches weiter Sauerstoff verliert, allmählig wieder fest wird und zuletzt in Baryumoxyd übergeht entsprechend der Gleichung:



Das Erhitzen geschieht am besten in Platin- oder Porzellantiegeln, die jedoch nicht zu klein sein dürfen, da die Masse infolge der entweichenden Gase stark schäumt.

Handelt es sich darum, schnell in kleinen Mengen Baryumoxyd zu gewinnen, so benutzt man am zweckmässigsten das jodsaure Baryum, welches bedeutend leichter zersetzt wird, als das salpetersaure Salz.

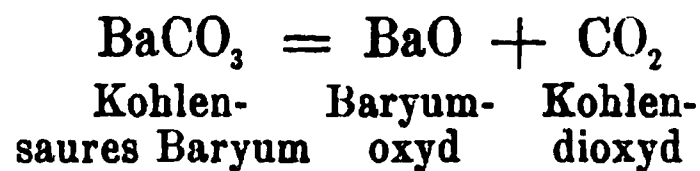
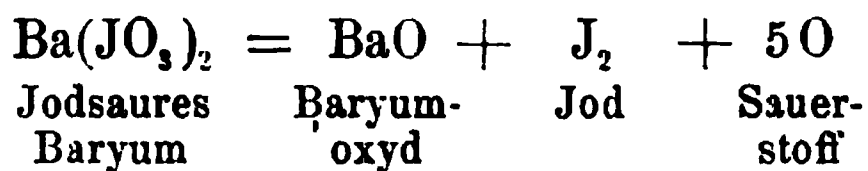
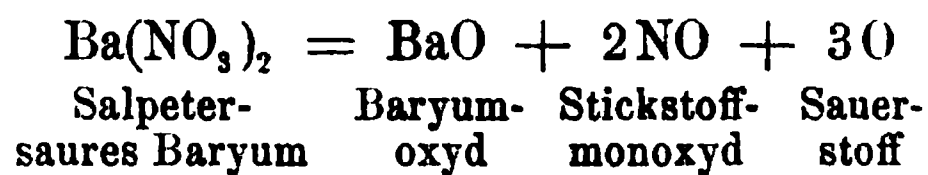
Zur technischen Darstellung des Baryumoxyds dient ausschliesslich der kohlen-saure Baryt und zwar der natürlich vorkommende Witherit, zu welchem nach dem Pulverisieren Steinkohlenteer oder Sägespäne hinzugesetzt werden. Letztere haben den Zweck, das abgespaltene Kohlendioxyd zu reduzieren und zwar zu Kohlenmonoxyd, welches keinerlei Verwandtschaft zum Baryumoxyd besitzt und sich daher mit demselben nicht mehr vereinigen kann.

**Antwort.** Dargestellt sind zwei Sauerstoffverbindungen<sup>1)</sup> des Baryums<sup>2)</sup>:

a). Baryummonoxyd =  $\text{BaO}$ ,

b). Baryumsuperoxyd =  $\text{BaO}_2$ .

1). Das Baryummonoxyd, der Baryt<sup>3)</sup> oder die Baryterde<sup>3)</sup> =  $\text{BaO}$  wird durch starkes Erhitzen gewisser sauerstoffreicher Baryumverbindungen, wie salpetersaures Baryum<sup>4)</sup> =  $\text{Ba(NO}_3)_2$ , jodsaures Baryum =  $\text{Ba(JO}_3)_2$  und kohlen-saures Baryum =  $\text{BaCO}_3$ , gemäss den Gleichungen:



gewonnen.

Das Baryumoxyd ist eine hellgraue, amorphe, zerreibliche Masse, welche stark alkalisch schmeckt, ätzend wirkt und giftig ist. Vor dem Knallgasgebläse schmilzt es. Mit Wasser<sup>5)</sup> und Kohlendioxyd vereinigt sich dasselbe äusserst lebhaft unter Erwärmung zu Baryumhydroxyd bzw. Baryumkarbonat gemäss den Gleichungen:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 650.

<sup>2)</sup> „ „ 651.

<sup>3)</sup> „ „ 652.

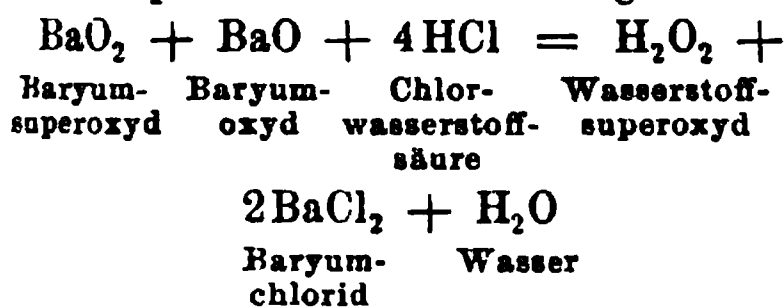
<sup>4)</sup> „ „ 653.

<sup>5)</sup> „ „ 654.

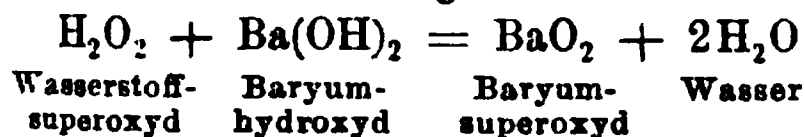


**Erkl. 654.** Ebenfalls mit Alkohol vereinigt sich das Baryumoxyd zu festen Verbindungen, welche in demjenigen Teile der *Kleyerschen Encyklopädie* eingehender besprochen werden, welcher über die „organische Chemie“ handelt.

**Erkl. 655.** Da das durch Ueberleiten von Sauerstoff über schwach glühendes Baryumoxyd gewonnene Baryumhyperoxyd stets unverändertes Baryumoxyd enthält, also ein Gemisch von Baryumsuperoxyd und Baryummonoxyd darstellt, so muss das rohe Produkt noch gereinigt werden. Dies geschieht dadurch, dass man das letztere mit Wasser zu einem Brei anrührt und diesen in verdünnte Chlorwasserstoffsäure einträgt, bis neutrale Reaktion eintritt. Entsprechend der Gleichung:

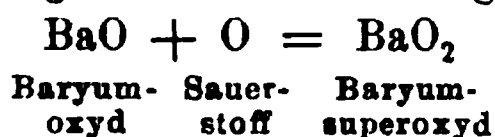


entsteht hierbei eine Lösung, in welcher neben Chlorbaryum Wasserstoffsuperoxyd enthalten ist. Setzt man nun zu letzterer Lösung überschüssiges Barytwasser hinzu, so verwandelt sich das Wasserstoffsuperoxyd in Baryumsuperoxyd nach der Gleichung:

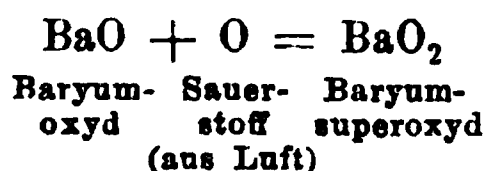
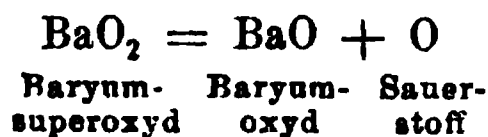


Dasselbe scheidet sich in glänzenden Schuppen ab, welche wasserhaltig sind und die Zusammensetzung:  $\text{BaO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  besitzen. Durch vorsichtiges Erhitzen lässt sich daraus leicht wasserfreies Baryumsuperoxyd in reiner Form gewinnen.

**Erkl. 656.** Es ist zu erwähnen, dass der beim Glühen von Baryumsuperoxyd entstandene Baryt beim langsamen Erkalten wieder Sauerstoff aufzunehmen vermag<sup>1)</sup> und zwar genau soviel als er vorher abgegeben hat d. h. er verwandelt sich gemäss der Gleichung:

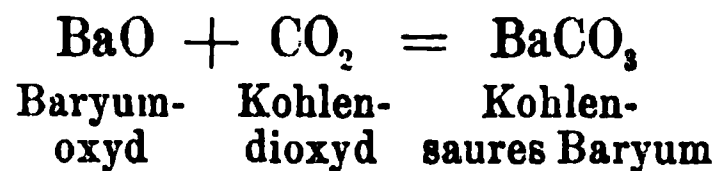
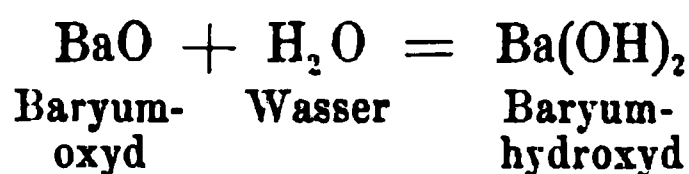


von selbst wieder in Baryumsuperoxyd. Aus diesem Grunde kann das Baryumsuperoxyd zur Gewinnung von beliebigen Mengen Sauerstoffs aus der atmosphärischen Luft dienen, eine Reaktion, die sich also im Sinne der beiden Gleichungen:



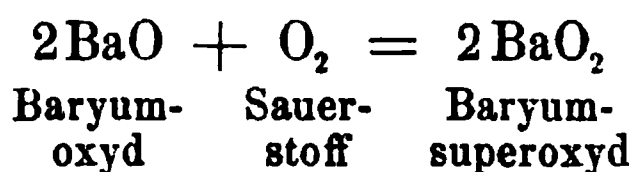
endlos fortsetzen lässt.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 113, Bd. I.



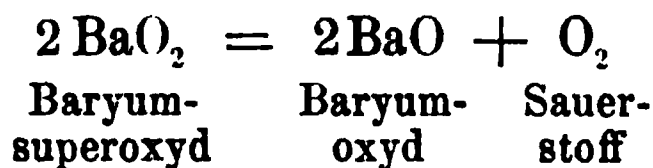
Es dient zur Gewinnung von Baryumsuperoxyd und Barythydrat („Barytwasser“).

2). Das Baryumsuperoxyd oder Baryumhyperoxyd  $= \text{BaO}_2$  wird dargestellt durch Ueberleiten von Sauerstoff oder Luft über Baryummonoxyd<sup>1)</sup> welches in einer Porzellan- oder Glasröhre zum schwachen Glühen erhitzt wird. Gemäss der Gleichung:

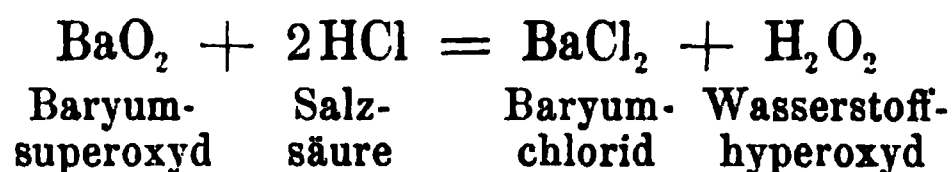


verwandelt sich das Monoxyd unter Sauerstoffaufnahme in Superoxyd.

Das Baryumsuperoxyd ist in reiner Form ein weisses Pulver, während das aus Baryumoxyd durch Glühen gewonnene rohe Produkt eine harte, grauefärbte Masse darstellt. An der Luft ist es beständig. Bei starkem Glühen (oberhalb 400°) wird es entsprechend der Gleichung:



unter Sauerstoffentwicklung in Baryumoxyd<sup>2)</sup> zurückverwandelt. Mit Wasser vereinigt es sich zu dem Hydrate:  $\text{BaO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , welches in glänzenden hexagonalen Tafeln kristallisiert. Von verdünnten Säuren z. B. Salzsäure wird das Baryumsuperoxyd unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd nach der Gleichung:

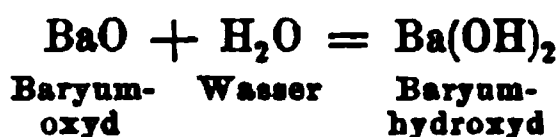
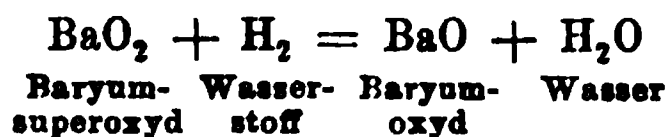


zerlegt. Mit konzentrierter Schwefelsäure setzt es sich unter Entwicklung von ozonhaltigem Sauerstoff zu Baryum-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 655.

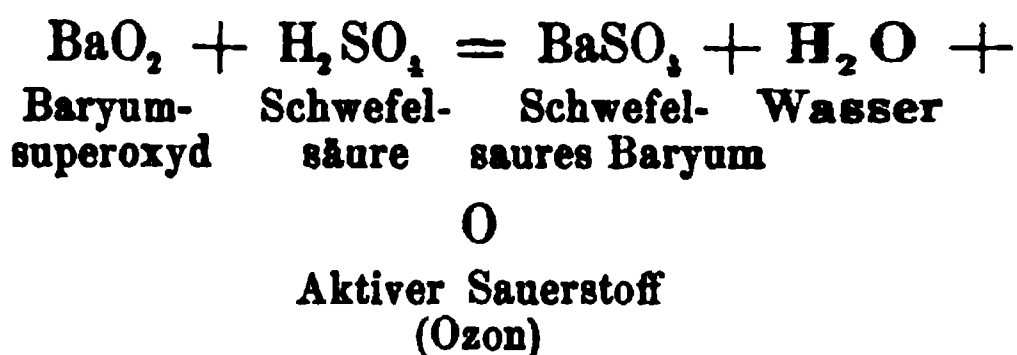
<sup>2)</sup> „ die Erkl. 656 und 657.

**Erkl. 657.** Indem das Baryumsuperoxyd bei höherer Temperatur Sauerstoff abgibt, wirkt es stark oxydierend. So vermag es beim Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre eine dem abgegebenen Sauerstoff entsprechende Menge Wasserstoff zu Wasser zu oxydieren, indem es selbst in Baryumoxyd übergeht, welches sich seinerseits mit dem Wasser zu Baryumhydroxyd vereinigt, entsprechend den Gleichungen:



Aehnlich verhält es sich beim Erhitzen im Schwefeldioxyd- und Kohlenmonoxydgas. Beide Gase werden zum Teil oxydiert zu Schwefeltrioxyd bzw. Kohlendioxyd, die sich nur ihrerseits mit dem gebildeten Baryumoxyd zu schwefelsaurem bzw. kohlensaurem Baryum vereinigen.

sulfat um. Diese Reaktion verläuft nach der Gleichung:



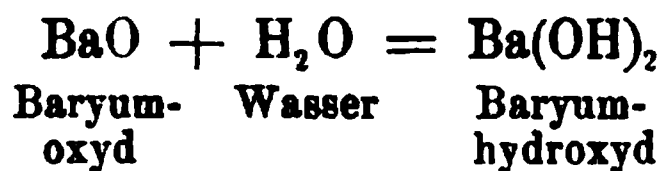
## 50). Ueber die Verbindungen des Baryums mit Wasserstoff und Sauerstoff, über das Baryumhydroxyd.

**Frage 180.** Was ist über die Verbindung des Baryums mit Sauerstoff und Wasserstoff anzuführen?

**Antwort.** Das Baryumhydroxyd, Baryhydrat oder der Aetzbaryt =  $\text{Ba(OH)}_2$ , bildet sich:

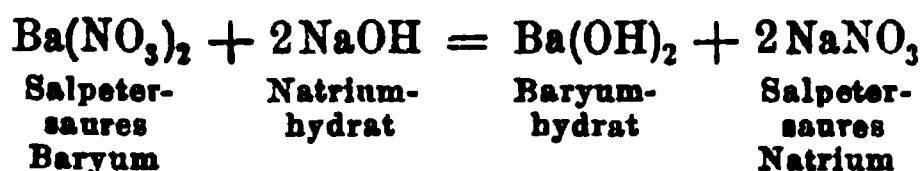
**Erkl. 658.** Wenn man Baryumoxyd mit wenig Wasser übergiesst, so bläht sich das erstere unter bedeutender Temperaturerhöhung rasch auf und zerfällt dabei in ein lockeres Pulver von Baryumhydroxyd. Sollte das Reaktionsprodukt breiig bleiben, was stets der Fall ist, wenn zuviel Wasser verwandt wurde, so kann man durch Erhitzen bis zum Rotglühen das überschüssige Wasser entfernen und auch so reines Baryhydrat in Form eines lockeren Pulvers gewinnen.

1). aus Baryumoxyd<sup>1)</sup> durch Wasseraufnahme gemäss der Gleichung:

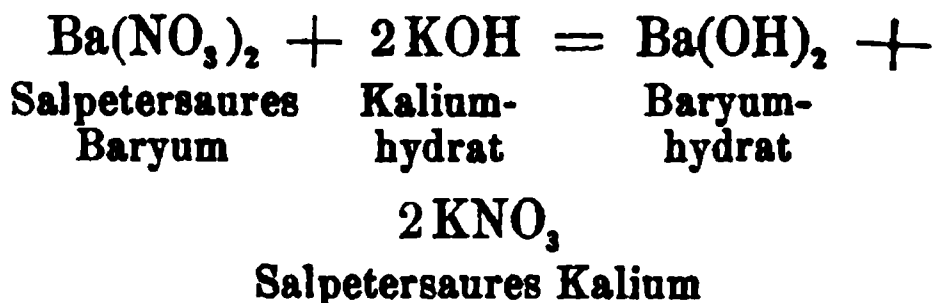


2). in konzentrierten Baryumsalzlösungen<sup>2)</sup> auf Zusatz von Aetzkali oder Aetznatron nach folgender Gleichung:

**Erkl. 659.** Um z. B. salpetersaures Baryum in Baryumhydroxyd überzuführen, trägt man nach *Mohr* am zweckmässigsten in Natronlauge vom spezifischen Gewichte 1,1 die nach der Gleichung:



erforderliche Menge salpetersaures Baryum ein, verdünnt darauf mit Wasser und filtriert durch ein Faltenfilter in eine Flasche, welche sofort fest verschlossen wird. Beim Erkalten scheidet sich alsdann das nach obiger Gleichung entstandene Baryhydrat in grossen Kristallen aus, von welchen man die überstehende Mutterlauge abgiesst und die nach einmaligem Waschen



Das Baryumhydroxyd, welches wasserfrei ein weisses, lockeres Pulver darstellt, besitzt stark alkalische Reaktion, ist in Wasser, besonders in heissem, leicht löslich<sup>3)</sup>, schmilzt<sup>4)</sup> bei Rotglut un-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 658.

<sup>2)</sup> „ „ 659.


<sup>3)</sup> „ „ 660 und 662.

<sup>4)</sup> „ „ 661.

**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

**Bemerkt sei hier nur:**

- 1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den **sofortigen und dauernden** Gebrauch zu gestatten.
- 2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.
- 3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.
- 4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft
- 5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.
- 6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.
- 7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch für Lehrer und Examinatoren, das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch für Fachleute und Techniker jeder Art.**
- 8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

 **Das vollständige**

## **Inhaltsverzeichnis** **der bis jetzt erschienenen Hefte**

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

**Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte**



912. Heft.

Preis  
des Heftes  
**25 Pf.**

**Chemie**  
und chemische Technologie.  
Zweiter Band.  
Forts. v. Heft 907. — Seite 209—224.



Vollständig gelöste  
**Aufgaben-Sammlung**

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten

erläutert durch

**viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,**

aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Straßen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

**zum einzig richtigen und erfolgreichen**

Studium, zur Forthilfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung  
der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse  
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

**Chemie und chem. Technologie**

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

**Zweiter Band.**

Fortsetzung von Heft 907. — Seite 209—224.

**Inhalt:**

Ueber die Verbind. des Baryums mit Stickstoff u. Sauerstoff. — Ueber die Verbind. des Baryums mit Kohlenstoff u. Sauerstoff. — Ueber das kohlensaure Baryum. — Ueber die Verbind. des Baryums mit den Halogenen, über die Haloidsalze des Baryums. — Ueber die Verbind. des Baryums mit den Halogenen u. Sauerstoff, über die Baryumsalze der Halogenoxysäuren. — Ueber die Verbind. des Baryums mit Schwefel, über die Sulfide des Baryums. — Ueber die Verbind. des Baryums mit Schwefel u. Wasserstoff. — Ueber das Baryumsulfhydrat. — Ueber die Verbindungen des Baryums mit Schwefel und Sauerstoff.

**Stuttgart 1891.**

**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

# PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein Ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25 S, pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen, etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teiles der mathematischen Disziplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit übrig bleibt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehalten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schul-Unterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapitale lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

**Stuttgart.**

**Die Verlagshandlung.**



mit wenig Wasser, um das anhängende bei der Reaktion gebildete salpetersaure Natrium zu entfernen, völlig rein sind.

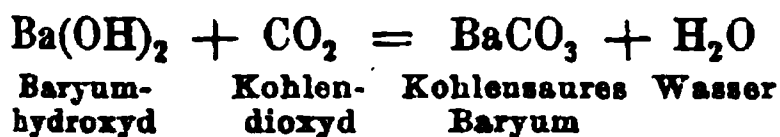
In analoger Weise lässt sich aus Chlorbaryum Barythydrat gewinnen.

**Erkl. 660.** 1 Teil Barythydrat löst sich in 20 Teilen Wasser von 15°, dagegen in 3 Teilen siedenden Wassers.

**Erkl. 661.** Das Baryumhydroxyd verhält sich beim Schmelzen genau so wie die Alkali-hydroxyde.

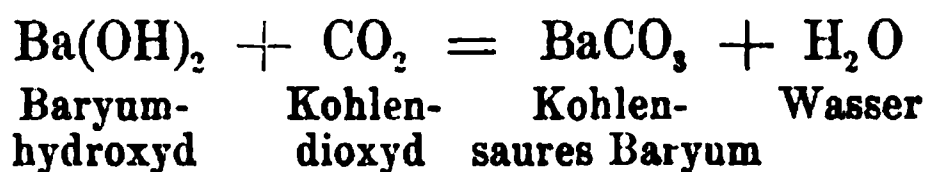
**Erkl. 662.** Aus einer bei Siedehitze gesättigten wässerigen Barythydratlösung scheidet sich das Baryumhydrat in wasserhaltigen quadratischen Tafeln von der Zusammensetzung:  $\text{Ba(OH)}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  aus.

**Erkl. 663.** Das Barythydrat dient hauptsächlich als Absorptionsmittel für Kohlendioxyd, mit welchem es sich gemäss der Gleichung:

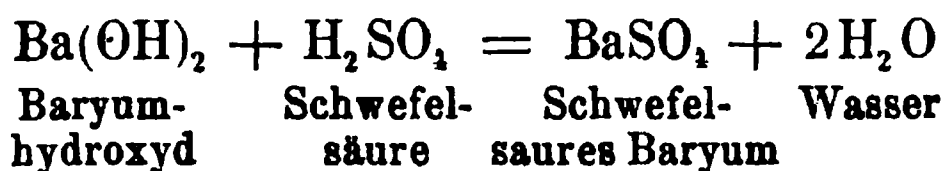


zu unlöslichem und daher sich abscheidendem kohlensauren Baryum vereinigt. In der analytischen Chemie wird es ferner zum Ausfällen der Magnesiumverbindungen bei der Bestimmung der Alkalien benutzt.

zersetzt und erstarrt zu einer kristallinen Masse. An der Luft absorbiert es sehr begierig Kohlendioxyd, wodurch es gemäss der Gleichung:



in kohlensaures Baryum verwandelt wird. Es vermag, Säuren zu neutralisieren, indem es sich mit denselben zu Salzen umsetzt, z. B. vereinigt es sich mit Schwefelsäure nach der Gleichung:



zu schwefelsaurem Baryum.

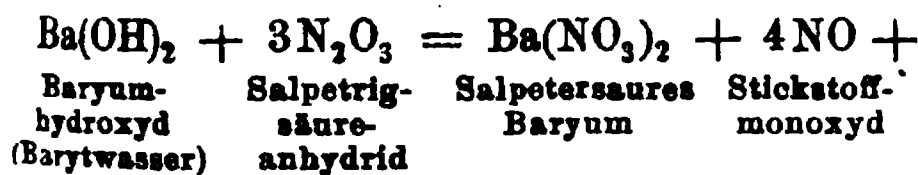
Das Baryumhydroxyd findet in den Laboratorien eine sehr vielseitige Anwendung, und zwar als wässrige Lösung, als sog. Barytwasser<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 663.

## 51). Ueber die Verbindungen des Baryums mit Stickstoff und Sauerstoff.

**Frage 181.** Was ist über die Baryumsalze der Stickstoffsäuren hinsichtlich ihrer Darstellung und Eigenschaften zu erwähnen?

**Erkl. 664.** Bei der Darstellung des salpetrigsauren Baryums durch Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid in Barytwasser ist zu beachten, dass neben dem Nitrit auch Nitrat gebildet wird und zwar gemäss der Gleichung:



$\text{H}_2\text{O}$

Wasser

Da aber das Nitrat in Wasser sehr schwer löslich ist, beim Eindampfen der obigen Lösung zuerst auskristallisiert und sich durch Filtration vollständig beseitigen lässt, so eignet sich obige Methode dennoch am besten zur Gewinnung von salpetrigsaurem Baryum.

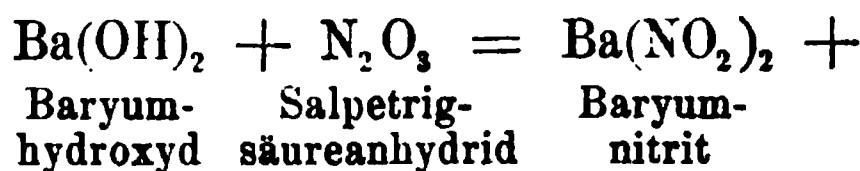
**Antwort.** Genauer untersucht sind nur zwei salpetersaure Baryumsalze:

- 1). salpetrigsaures Baryum =  $\text{Ba(NO}_2)_2$ ,
- 2). salpetersaures Baryum =  $\text{Ba(NO}_3)_2$ .

Von diesen wird

1). das **salpetrigsaure Baryum** oder **Baryumnitrit** =  $\text{Ba(NO}_2)_2$  nach folgenden Methoden gewonnen:

a). durch Einleiten von Salpetrigsäuregas<sup>1)</sup> in Barytwasser, wobei folgende Umsetzung sich vollzieht:

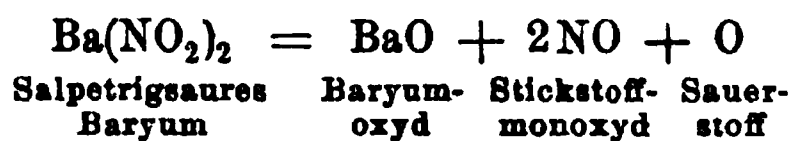


$\text{H}_2\text{O}$

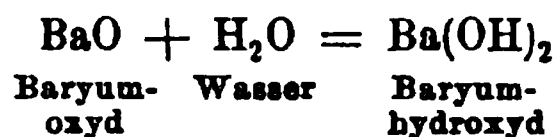
Wasser

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 664.

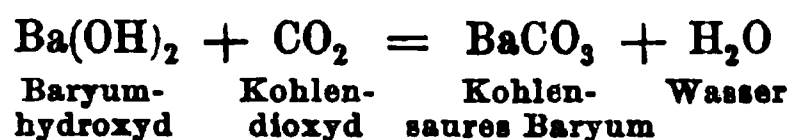
**Erkl. 665.** Die Ueberführung des Baryumnitrats in Baryumnitrit muss sehr vorsichtig ausgeführt werden, da ersteres zwei Atome Sauerstoff bei einer Temperatur abgibt, welche nur wenige Grade unter derjenigen Temperatur liegt, bei welcher das salpetrigsaure Baryum unter Sauerstoffabgabe in Baryumoxyd verwandelt wird, gemäss der Gleichung:



Da sich nun die Bildung von Baryumoxyd fast nie vermeiden lässt, so ist es zweckmässig, die Schmelze nach dem Erkalten in Wasser zu lösen, um so etwa entstandenes Baryumoxyd gemäss der Gleichung:



in Baryumhydroxyd überzuführen, welches weiter durch Einleiten von Kohlendioxyd in unlösliches Baryumkarbonat verwandelt wird entsprechend der Gleichung:



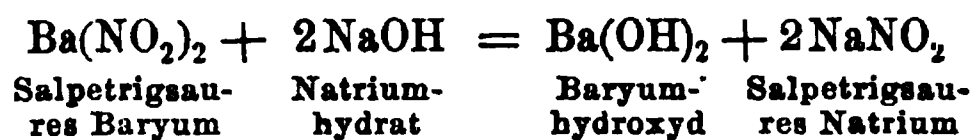
Nachdem man das Baryumkarbonat durch Filtration entfernt hat, dampft man das Filtrat ein und fällt zuletzt mit wenig Alkohol das salpetrigsaure Salz aus, welches nun absolut rein ist.

**Erkl. 666.** Die nebenstehenden Reaktionen 1—6 gelten für alle in Wasser löslichen Baryumsalze. Der Raumersparnis wegen werden später diese charakteristischen Umsetzungen nicht bei jedem einzelnen Barytsalze wiederholt.

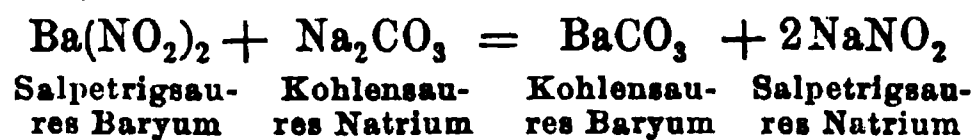
**Erkl. 667.** Ammoniumhydroxyd oder Salmiakgeist vermag aus den in Wasser löslichen Baryumsalzen Baryumhydroxyd nicht abzuscheiden.

**Erkl. 668.** Das salpetrigsaure Baryum setzt sich entsprechend den folgenden Gleichungen um:

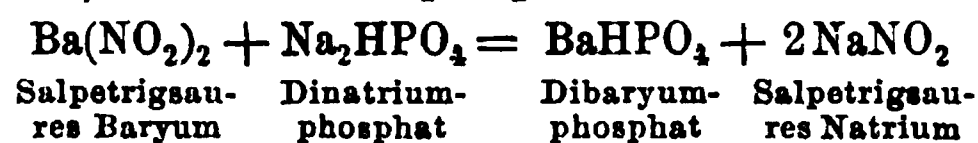
1). mit Natrium- und Kaliumhydroxyd:



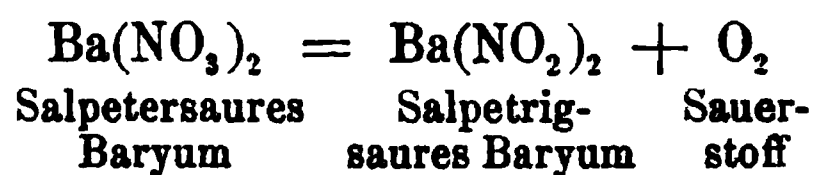
2). mit kohlensaurem Natrium:



3). mit Dinatriumphosphat:

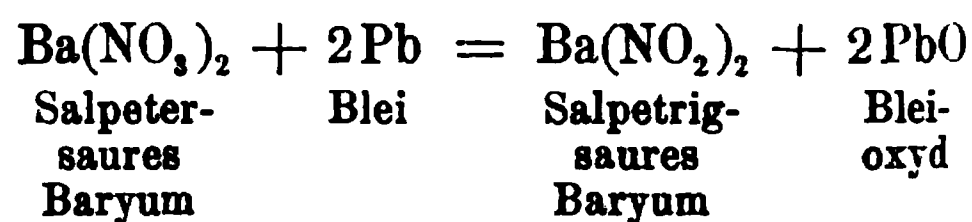


b). durch vorsichtiges Erhitzen von salpetersaurem Baryum<sup>1)</sup>, wobei letzteres einen Teil seines Sauerstoffs abgibt und nach der Gleichung:



in salpetrigsaures Salz übergeht.

c). bei der Einwirkung von fein vertheiltem Blei auf salpetersaures Baryum gemäss der Gleichung:



Das salpetrigsaure Baryum kristallisiert in wasserhaltigen hexagonalen Pyramiden von der Zusammensetzung:  $\text{Ba(NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . In Wasser ist es sehr leicht, in Alkohol ziemlich schwer löslich. An der Luft ist es beständig und zeigt in wässriger Lösung keine Neigung, durch Sauerstoffaufnahme in das salpetersaure Salz überzugehen.

Wie alle in Wasser löslichen Baryumsalze zeigt es eine Reihe charakteristischer Umsetzungen<sup>2)</sup>. So wird das Baryumnitrit

1). von Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd<sup>3)</sup> aus konzentrierten Lösungen in Form von Baryumhydroxyd ausgefällt<sup>4)</sup>;

2). von Dinatriumkarbonat (Soda) in schwer lösliches, weisses Baryumkarbonat<sup>5)</sup> verwandelt;

3). von Dinatriumphosphat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) in weisses, unlösliches Dibaryumphosphat übergeführt<sup>6)</sup>;

4). von pyrochromsaurem Kalium ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) zu gelbem, unlöslichen Baryumchromat umgesetzt<sup>7)</sup>;

5). von Kieselfluorwasserstoffsäure ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) in Form von weissem.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 665.

<sup>2)</sup> " " 666.

<sup>3)</sup> " " 667.

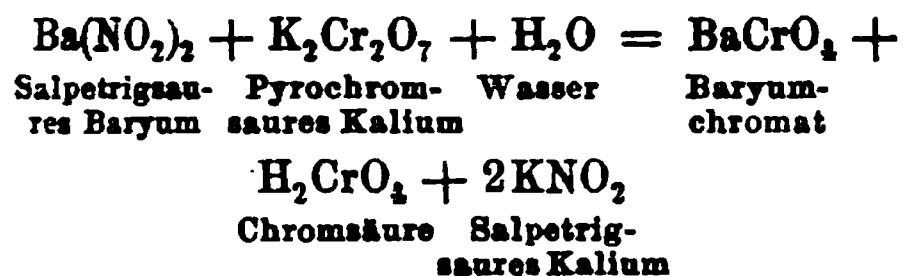
<sup>4)</sup> " " 668 unter 1).

<sup>5)</sup> " " 668 " 2).

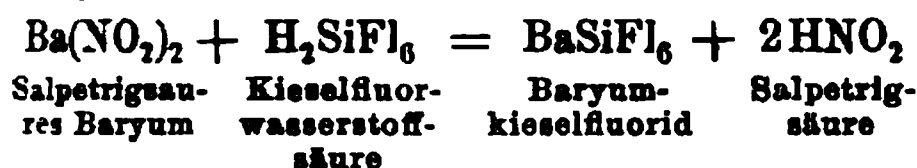
<sup>6)</sup> " " 668 " 3).

<sup>7)</sup> " " 668 " 4).

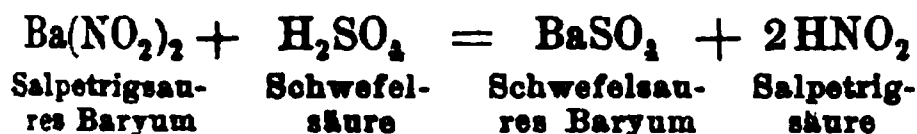
4). mit pyrochromsaurem Kalium:



5). mit Kieselfluorwasserstoffsäure:



6). mit Schwefelsäure:



Erkl. 669. 100 Teile Wasser lösen bei 15° nur 0,03 Teile und bei 100° ungefähr 0,08 Teile Kieselfluorbaryum oder kieselfluorwasserstoffsaures Baryum.

Erkl. 670. Weil das Kieselfluorbaryum ( $\text{BaSiF}_6$ ) in Wasser sehr schwer löslich ist, kann man die Kieselfluorwasserstoffsäure benutzen, um Baryumsalze nachzuweisen. Die analogen Salze: Kieselfluorstrontium ( $\text{SrSiF}_6$ ) und Kieselfluorcalcium ( $\text{CaSiF}_6$ ) sind in Wasser leicht löslich.

Erkl. 671. Ueber den sogen. künstlichen, d. h. auf nassem Wege (durch Fällung) dargestellten kohlensauren Baryt vgl. Antw. auf Frage 182 und über den natürlichen kohlensauren Baryt vgl. Erkl. 675.

Erkl. 672. Das salpetersaure Baryum wird latein. = Baryum nitricum, Azotas baryticas; engl. = Nitrate of baryum und französ. = Azotate de baryte, Nitre barotique ou de terre pesante genannt.

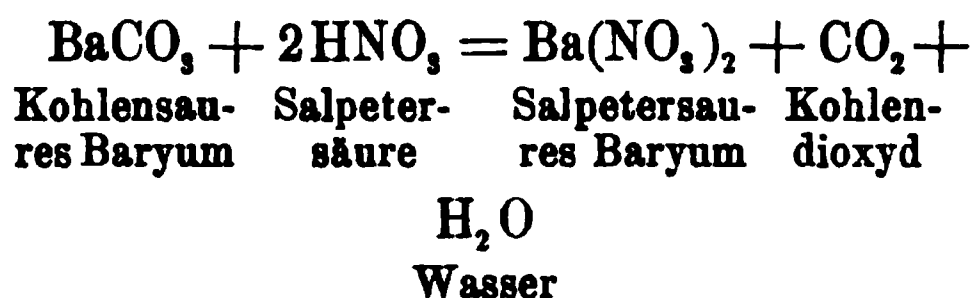
Erkl. 673. 100 Teile Wasser von 20° lösen 9,2 Teile salpetersaures Baryum und die gleiche Menge kochenden Wassers vermag 32,2 Teile dieses Salzes aufzulösen.

schwerlöslichen Baryumkieselfluorid abgeschieden <sup>1)</sup>);

6). selbst in sehr verdünnten Lösungen durch wässrige Schwefelsäure als schwefelsaures Baryum ausgeschieden <sup>2)</sup>).

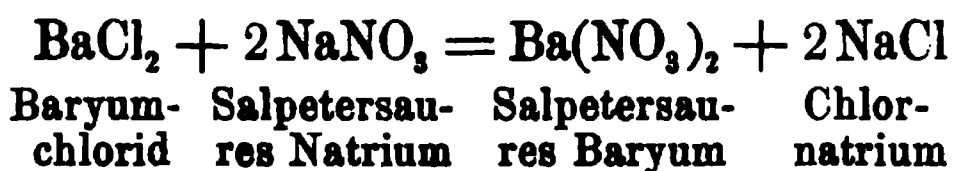
2). Das salpetersaure Baryum oder Baryumnitrat =  $\text{Ba(NO}_3)_2$  wird unter anderem gewonnen:

a). aus kohlensaurem Baryum, dem künstlichen oder dem in der Natur vorkommenden <sup>3)</sup> Witherit, indem man dieselben pulverisiert, mit etwa 5 Teilen Wasser übergiesst und nun unter Erwärmen so lange verdünnte Salpetersäure hinzufügt, bis die Kohlendioxydentwicklung beendet ist. Hierbei bildet sich aus dem unlöslichen Karbonat nach der Gleichung:



unter Entweichen von Kohlendioxyd salpetersaures Baryum, welches aus der filtrierten, heissen Lösung beim Erkalten auskristallisiert.

b). durch doppelte Umsetzung zwischen heissen konzentrierten Lösungen von Baryumchlorid und salpetersaurem Natrium:



Das salpetersaure Baryum <sup>4)</sup> kristallisiert wasserfrei in Oktaedern, ist in Wasser schwerer löslich <sup>5)</sup> als das salpetrigsaure Salz, in Weingeist aber ganz unlöslich. An der Luft ist es beständig. Es zeigt in Lösung alle die für Baryumsalze charakteristischen Reaktionen mit Natriumhydrat, Soda, Dinatriumphosphat u. s. w.

Das Baryumnitrat wird häufig in der

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 668 unter 5) und die Erkl. 669 und 670.

<sup>2)</sup> „ „ 668 unter 6).

<sup>3)</sup> „ „ 671.

<sup>4)</sup> „ „ 672.

<sup>5)</sup> „ „ 673.



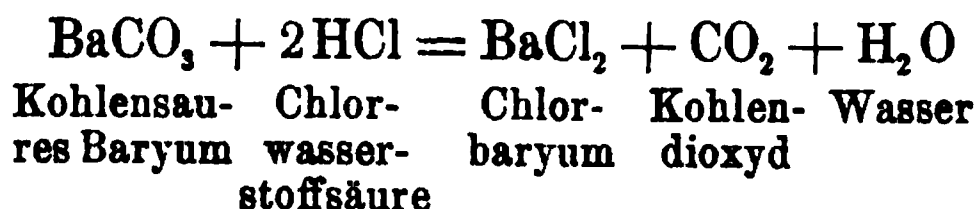
**Erkl. 679.** *Fresenius* gibt an, dass 1 Teil kohlensaures Baryum sich erst in 14137 Teilen Wasser von 20° zu lösen vermag.

Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass sich die Löslichkeit des Baryumkarbonats bedeutend vergrößert, wenn in dem zur Auflösung dienenden Wasser gewisse Salze, besonders Ammonsalze oder freies Kohlendioxyd, gelöst sind.

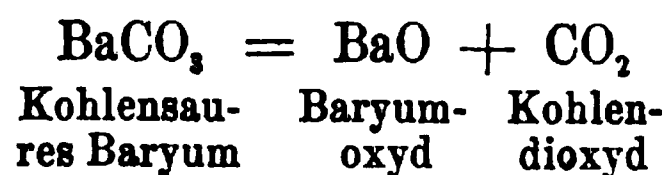
**Erkl. 680.** Das Baryumkarbonat dient als Ausgangsmaterial bei der Darstellung aller möglichen Baryumverbindungen. In der analytischen Chemie dient es zur Bestimmung des Eisens in gewissen Fällen (siehe Erkl. 683).

**Erkl. 681.** Auch das Baryumkarbonat wirkt, in den Magen gebracht, giftig, da es von der im Magensaft enthaltenen Salzsäure gelöst und in giftiges Baryumchlorid verwandelt wird. Das Baryumkarbonat dient daher vielfach als Rattengift.

phes Pulver, welches in Wasser fast vollkommen unlöslich ist<sup>1)</sup>. Wie alle Carbonate wird es von Säuren zersetzt, indem gleichzeitig das Baryumsalz der betreffenden Säure entsteht. So wird es von Salzsäure nach der Gleichung:



unter Entwicklung von Kohlendioxyd in Chlorbaryum übergeführt. Erst bei Weissglühhitze schmilzt es unter Abgabe von Kohlendioxyd und geht zum Teil nach der Gleichung:



in Baryumoxyd über.

Das Baryumkarbonat findet eine vielseitige Anwendung<sup>2)</sup>. Trotz seiner Schwerlöslichkeit ist es giftig<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 679.

<sup>2)</sup> „ „ 680.

<sup>3)</sup> „ „ 681.

## 53). Ueber die Verbindungen des Baryums mit den Halogenen, über die Haloidsalze des Baryums.

**Frage 183.** Was ist über die Baryumsalze der Halogenwasserstoffsäuren bemerkenswert?

**Erkl. 682.** Das Chlorbaryum führt noch folgende Bezeichnungen: lateinisch = Baryum chloratum, Chloretum barii, Baryta muriatica; französ. = Chlorure de baryum, Terre pesante salée, Sel marin barotique; engl. = Chloride of baryum.

**Erkl. 683.** Von den für die Gewinnung von Baryumchlorid angegebenen Methoden wird diejenige am häufigsten benutzt, bei welcher man von dem kohlensauren Baryum ausgeht. Als solchen verwendet man den natürlich vorkommenden Witherit. Man trägt das sorgfältig pulverisierte Mineral bis zum Beginne der neutralen Reaktion in schwach erwärmte, verdünnte

**Antwort.** In gleicher Weise, wie die Alkalimetalle, vermag auch das Baryum sich mit den Halogenen zu folgenden Verbindungen zu vereinigen:

- a). Chlorbaryum =  $\text{BaCl}_2$ ,
- b). Brombaryum =  $\text{BaBr}_2$ ,
- c). Jodbaryum =  $\text{BaJ}_2$ ,
- d). Fluorbaryum =  $\text{BaFl}_2$ .

1). Das Chlorbaryum oder Baryumchlorid =  $\text{BaCl}_2$ <sup>1)</sup> wird unter anderem gewonnen<sup>2)</sup>:

a). durch Zersetzung von kohlensaurem Baryum mittelst Salzsäure entsprechend der Gleichung:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 682.

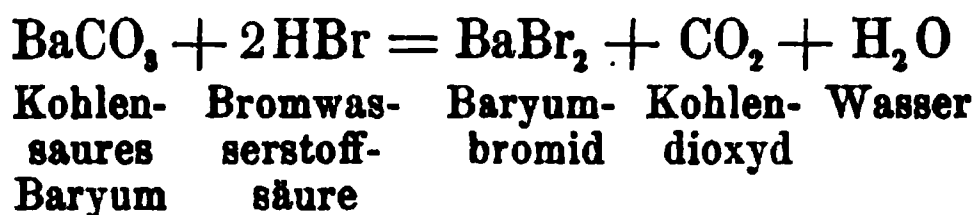
<sup>2)</sup> „ „ 683.



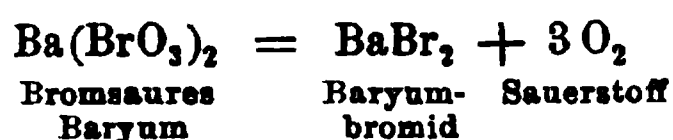




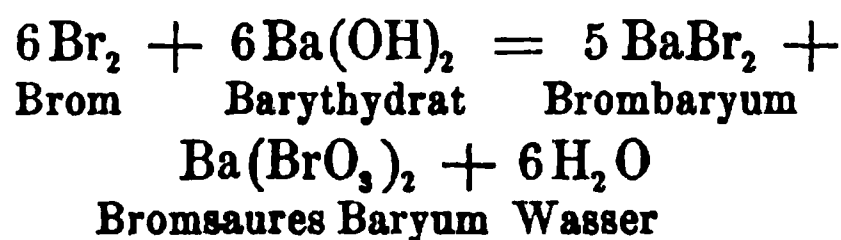
a). durch Eintragen von pulverisiertem Baryumkarbonat in verdünnte Bromwasserstoffsäure:



**Erkl. 686.** Das bei der Einwirkung von Brom auf Barytwasser entstehende bromsaure Baryum kann gleichfalls in Baryumbromid verwandelt werden, da es bei höherer Temperatur seinen gesamten Sauerstoff abgibt gemäss der Gleichung:



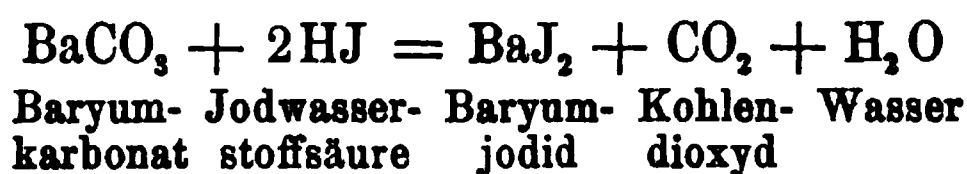
b). bei der Einwirkung von Brom auf Barytwasser, wobei gemäss der Gleichung:



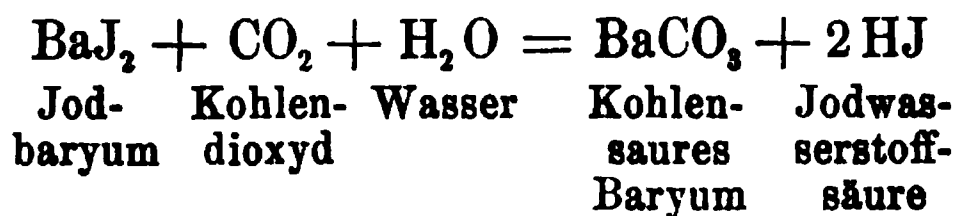
neben Wasser bromsaures Baryum<sup>1)</sup> und Baryumbromid entstehen.

Das Brombaryum scheidet sich beim Eindampfen seiner wässerigen Lösungen in wasserhaltigen, an der Luft beständigen, rhombischen Tafeln ab, welche die Zusammensetzung:  $\text{BaBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  besitzen. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich<sup>2)</sup>. Auch dieses Salz zeigt alle für lösliche Baryumsalze charakteristischen Reaktionen.

3). Das Jodbaryum oder Baryumjodid<sup>3)</sup> =  $\text{BaJ}_2$  entsteht, analog dem Brombaryum, beim Eintragen von feingepulvertem kohlensaurem Baryum in wässrige Jodwasserstoffsäure entsprechend der Gleichung:



Es kristallisiert aus konzentrierten wässerigen Lösungen ebenfalls in grossen, rhombischen Tafeln von der Zusammensetzung<sup>4)</sup>:  $\text{BaJ}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . An der Luft ist es nicht beständig, sondern verwandelt sich langsam, indem es Kohlendioxyd aufnimmt, unter Mitwirkung der Luftfeuchtigkeit in kohlensaures Baryum:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 686.

<sup>2)</sup> „ „ 687.

<sup>3)</sup> „ „ 688.

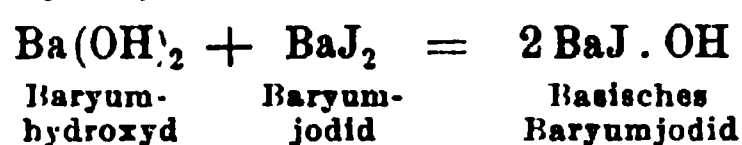
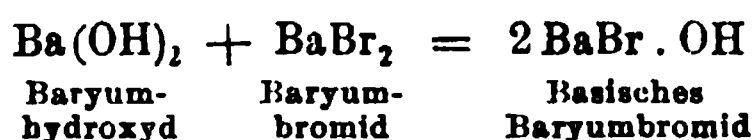
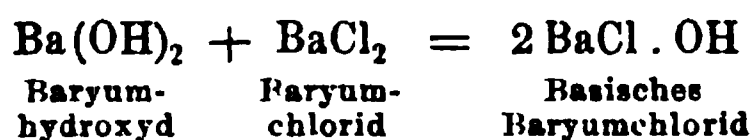
<sup>4)</sup> „ „ 689.

**Erkl. 687.** 100 Teile Wasser lösen bei 20° 104 Teile Baryumbromid und 149 Teile bei 100°.

**Erkl. 688.** Im allgemeinen sind die Jodverbindungen der alkalischen Erdmetalle am leichtesten löslich unter den Haloidsalzen der letzteren.

**Erkl. 689.** Die analogen Strontium- und Calciumfluoride ( $\text{SrFl}_2$  und  $\text{CaFl}_2$ ) kristallisieren wasserfrei.

**Erkl. 690.** Von dem Chlor-, Brom- und Jodbaryum sind auch sog. basische Salze bekannt, welche bei der Einwirkung von Barythydrat auf das betreffende Halogensalz unter Zusatz von nur wenig Wasser dargestellt worden sind. Ihre Bildung entspricht den Gleichungen:

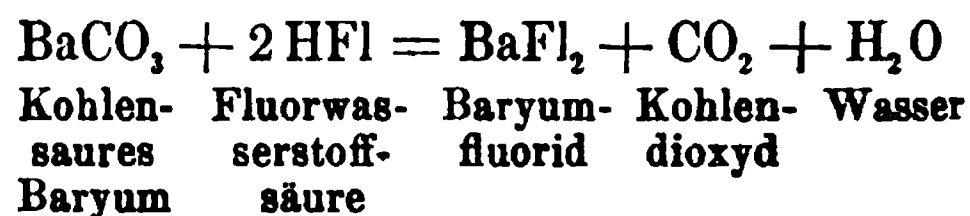


**Erkl. 691.** In Chlorwasserstoff-, Salpeter- und Fluorwasserstoffsäure ist das Fluorbaryum leicht löslich.

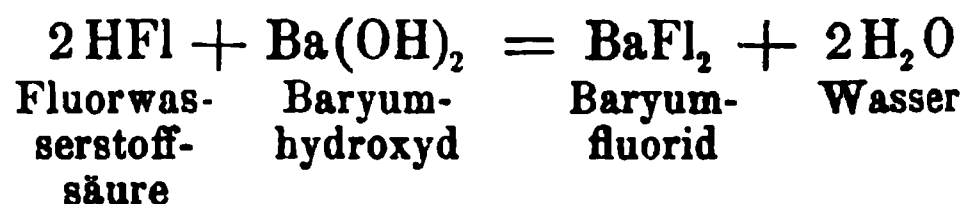
Gleich dem Bromid ist auch das Jodid in Wasser und Alkohol leicht löslich<sup>1)</sup>.

4). Das Fluorbaryum oder Baryumfluorid =  $\text{BaF}_2$  wird gewonnen:

entweder durch Neutralisieren von Fluorwasserstoffsäure mit kohlensaurem Baryum:



oder durch Sättigen von Flusssäure mit Barytwasser:



Das Fluorbaryum stellt ein weisses, körniges Kristallpulver dar und ist durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser<sup>2)</sup> gegenüber den anderen Haloidsalzen des Baryums charakterisiert. Dasselbe ist sehr beständig und kann, ohne Zersetzung zu erleiden, bis zum Glühen erhitzt werden.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 690.

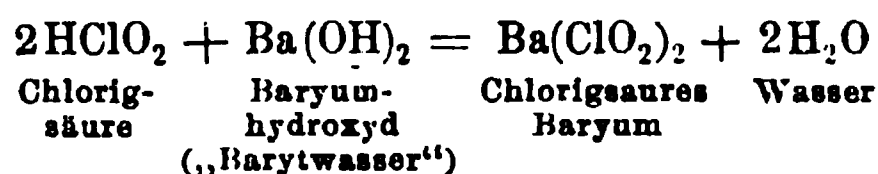
<sup>2)</sup> „ „ 691.

## 54). Ueber die Verbindungen des Baryums mit den Halogenen und Sauerstoff, über die Baryumsalze der Halogenoxysäuren.

**Frage 184.** Was ist über die wichtigsten Baryumsalze der Halogenoxysäuren zu bemerken?

**Erkl. 692.** Unterchlorigsaures Baryum =  $\text{Ba(ClO)}_2$  ist bis jetzt noch nicht in reinem Zustande isoliert.

Chlorigsaures Baryum =  $\text{Ba(ClO}_2)_2$  soll beim Neutralisieren von Chlorigsäure mittelst Barytwasser sich bilden gemäss der Gleichung:



Wegen seiner überaus grossen Löslichkeit in Wasser konnte es bis jetzt nicht aus dem Reaktionsprodukte abgeschieden werden.

**Antwort.** Von Interesse sind die folgenden Baryumsalze der Halogenoxysäuren<sup>1)</sup>:

a). Chlorsaures Baryum =  $\text{Ba(ClO}_3)_2$ ,

b). Ueberchlorsaures

Baryum =  $\text{Ba(ClO}_4)_2$ ,

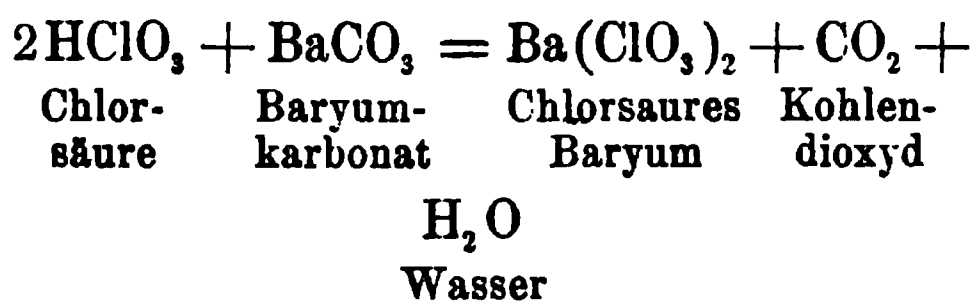
c). Bromsaures Baryum =  $\text{Ba(BrO}_3)_2$ ,

d). Jodsaures Baryum =  $\text{Ba(JO}_3)_2$ .

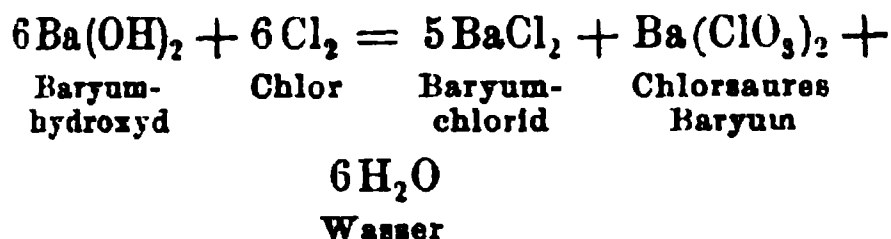
1). Das chlorsaure Baryum oder Baryumchlorat =  $\text{Ba(ClO}_3)_2$  wird dargestellt<sup>2)</sup> durch Sättigen von Chlorsäure mittelst Baryumkarbonats entsprechend der Gleichung:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 692.

<sup>2)</sup> „ „ 693.



**Erkl. 693.** Die sonst übliche Methode zur Darstellung von Chloraten, d. h. Einleiten von Chlor in die Lösung des entsprechenden Hydroxyds, ist für das Baryumchlorat nicht geeignet, da die nach der Gleichung:



entstehenden Salze: Baryumchlorid und -chlorat in Wasser fast gleich löslich und in Alkohol fast gleich unlöslich sind, weswegen eine Trennung des letzteren von dem gleichzeitig entstandenen Chlorbaryum nicht möglich ist.

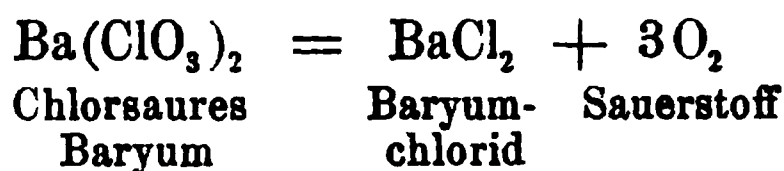
**Erkl. 694.** Chlorsaures Strontium und Calcium sind an der Luft nicht beständig, sondern zerfließen äusserst leicht.

**Erkl. 695.** Das chlorsaure Baryum dient ausser zur Reindarstellung von Chlorsäure noch zur Fabrikation gewisser Buntfeuer in der Feuerwerkerei.

**Erkl. 696.** Die überchlorsauren Salze des Strontiums und Calciums zerfließen gleichfalls beim Liegen an feuchter Luft.

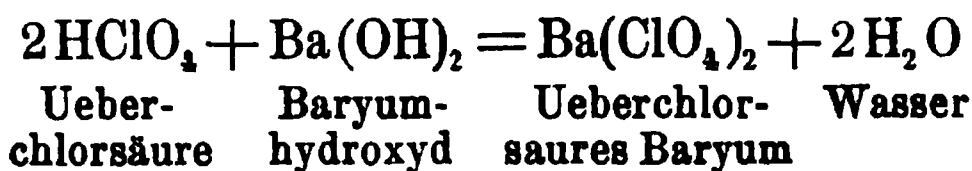
**Erkl. 697.** Unterbromigsaures Baryum =  $\text{Ba}(\text{BrO})_2$  und bromigsaures Baryum =  $\text{Ba}(\text{BrO}_2)_2$  sind in reiner Form nicht bekannt.

Es kristallisiert unter Lichtentwicklung in wasserhaltigen, monoklinen, an der Luft beständigen<sup>1)</sup> Kristallen von der Zusammensetzung:  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$  und ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Beim vorsichtigen Erhitzen auf etwa 120° entweicht das gesamte Kristallwasser, bei höherer Temperatur verliert es langsam seinen Sauerstoff, indem es schliesslich in Baryumchlorid übergeht, wie es der Gleichung entspricht:



Beim schnellen Erhitzen explodiert<sup>2)</sup> es sehr energisch. Wird es mit leicht entzündbaren Substanzen gemischt, so lässt es sich, wie das analoge Kaliumsalz, durch Druck oder Stoss ebenfalls zum Explodieren bringen, wobei es sich unter Ausstrahlung eines grünen Lichts zersetzt.

2). Das überchlorsaure Baryum oder Baryumperchlorat =  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  entsteht beim Neutralisieren von Ueberchlorsäure mit Barytwasser oder kohlen-saurem Baryum gemäss der Gleichung:

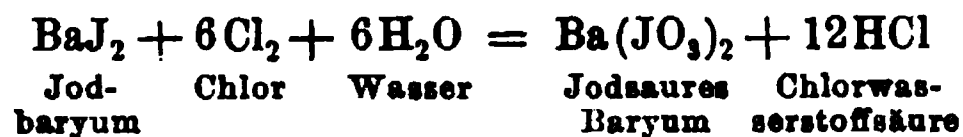


und kristallisiert in langen, sechsseitigen, an der Luft zerfliessenden<sup>3)</sup> Säulen, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

3). Das bromsaure Baryum oder Baryumbromat<sup>4)</sup> =  $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$  wird in glatter Weise durch Vermischen von Barytwasser mit überschüssigem Brom erhalten, wobei entsprechend der Gleichung:

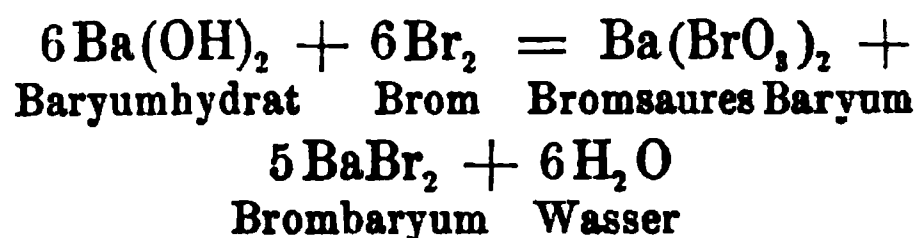
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 694.  
<sup>2)</sup> „ „ 695.  
<sup>3)</sup> „ „ 696.  
<sup>4)</sup> „ „ 697.

**Erkl. 698.** Aus der wässerigen Lösung, welche nach dem Abfiltrieren des jodsauren Baryums erhalten wird und hauptsächlich Jodbaryum enthält, lässt sich noch eine weitere Menge jodsaures Baryum gewinnen, nämlich durch Einleiten von Chlor, welches unter Mitwirkung des Wassers das Baryumjodid zu -jodat oxydiert entsprechend der Gleichung:



**Erkl. 699.** Das Pentabaryumperjodat =  $\text{Ba}_5\text{J}_2\text{O}_{12}$  leitet sich von der fünfbasischen Orthohyperjodsaure =  $\text{H}_5\text{JO}_6$  ab. Ausserdem existiert noch das der Mesohyperjodsaure =  $\text{H}_3\text{JO}_5$  entsprechende mesohyperjodsaure Baryum oder Dibaryumperjodat von der Formel =  $\text{Ba}_2(\text{JO}_5)_2$ .

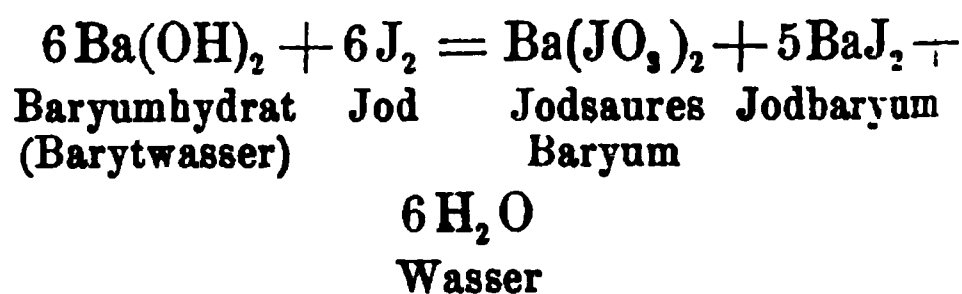
Indessen haben diese Baryumsalze keinerlei praktische Bedeutung.



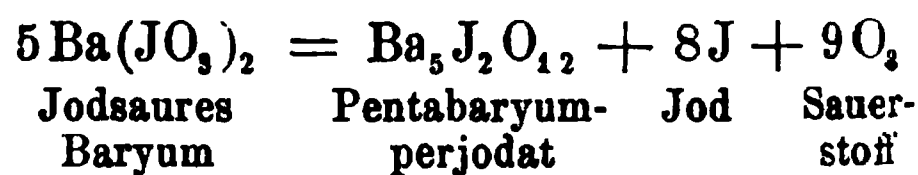
als Nebenprodukte Baryumbromid und Wasser entstehen.

Es kristallisiert aus Wasser in wasserhaltigen, monoklinen, vierseitigen Säulen, welche die Zusammensetzung:  $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$  besitzen. In kaltem Wasser ist es sehr schwer, in warmem dagegen ziemlich leicht löslich. Für sich allein erhitzt, verpufft es nicht; auf glühende Kohlen geworfen, explodiert es mit grüner Flamme.

4). Das jodsaure Baryum oder Baryumjodat =  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$  bildet sich beim Eintragen von Jod <sup>1)</sup> in konzentriertes Barytwasser:



Aus seinen wässerigen Lösungen fällt es in Form eines weissen, körnigen Pulvers nieder, während es aus verdünnter Salpetersäure in monoklinen Tafeln kristallisiert. Sowohl in kaltem als auch in heissem Wasser ist es schwer löslich. Beim Glühen zerfällt es nach *Rammelsberg* unter stürmischer Sauerstoffentwicklung und Abscheidung von Jod in Pentabaryumperjodat <sup>2)</sup> entsprechend der Gleichung:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 698.

<sup>2)</sup> „ „ 699.

## 55). Ueber die Verbindungen des Baryums mit Schwefel, über die Sulfide des Baryums.

**Frage 185.** Was ist über die Schwefelverbindungen des Baryums zu bemerken?

**Antwort.** Die beiden Elemente: Schwefel und Baryum vermögen sich in ver-

**Erkl. 700.** Die Sulfide der Erdalkalimetalle sind den Alkalimetallsulfiden analog und existieren in Form von Mono- und Polysulfiden. Ausserdem gibt es die dem Monosulfid entsprechenden Thiohydrate oder Sulfhydrate. — Ein Fünffachschwefelbaryum =  $\text{BaS}_5$ , welches in wässriger Lösung existieren soll, ist bis jetzt noch nicht in fester Form dargestellt worden.

**Erkl. 701.** Das Einfachschwefelbaryum wird latein. = Baryum sulphuratum, engl. = Sulfure of baryum und französ. = Sulfure de baryum genannt.

**Erkl. 702.** Nach einer von *Liebig* angegebenen Vorschrift verfährt man zur Gewinnung von Einfachschwefelbaryum am zweckmässigsten so, dass man den pulverisierten und geschlemmten Schwerspat mit  $\frac{1}{4}$  seines Gewichts an Kohlenpulver und  $\frac{1}{8}$  seines Gewichts an Mehl mischt, dann etwas Wasser zusetzt und aus der entstandenen breiigen Masse Kugeln formt. Nach dem Trocknen derselben legt man sie in einen Windofen auf eine Schicht Holzkohlen und bedeckt sie gleichfalls mit Holzkohlen. Darauf bringt man die Masse zum Glühen und lässt schliesslich langsam erkalten.

Jetzt benutzt man meistens an Stelle der teneren Holzkohlen die weit billigeren Steinkohlen und anstatt des Mehls Steinkohlenteer, wodurch die gleiche Wirkung erzielt wird.

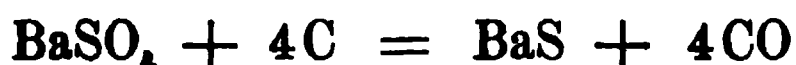
**Erkl. 703.** Unter gewissen Bedingungen lässt sich das Einfachschwefelbaryum auch in kristallisierter Form gewinnen. Es ist dann wasserhaltig, besitzt die Zusammensetzung:  $\text{BaS} + 6\text{H}_2\text{O}$  und bildet farblose, sechsseitige Nadeln.

**Erkl. 704.** Die dem Baryummonosulfid entsprechende Selenverbindung =  $\text{BaSe}$  ist ebenfalls dargestellt worden. Es wird analog dem ersteren gewonnen und besitzt auch die gleichen Eigenschaften wie dieses.

schiedenen Verhältnissen zu vereinigen zu den folgenden Verbindungen<sup>1)</sup>:

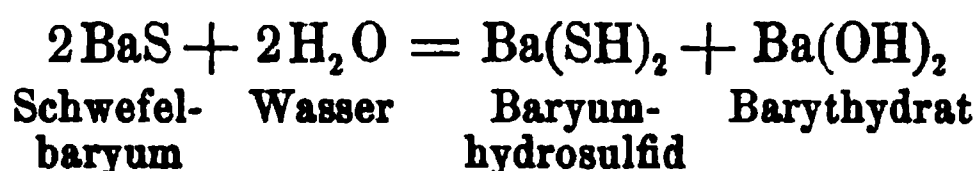
- a). Einfachschwefelbaryum =  $\text{BaS}$ ,
- b). Dreifachschwefelbaryum =  $\text{BaS}_3$ ,
- c). Vierfachschwefelbaryum =  $\text{BaS}_4$ .

1). Das **Einfachschwefelbaryum, Baryumsulfuret**<sup>2)</sup> oder Baryummonosulfid =  $\text{BaS}$  wird technisch durch Glühen von Baryumsulfat<sup>3)</sup> mit Kohle oder kohlenstoffhaltigen Substanzen gewonnen. Es bildet sich hierbei unter Kohlenstoffmonoxydentwicklung gemäss der Gleichung:



Schwefelsau- Kohlen- Baryum- Kohlenstoff-  
res Baryum stoff monosulfid monoxyd

Nach dieser Methode bereitet stellt das Schwefelbaryum eine amorphe<sup>4)</sup>, weisse oder gelbliche, zuweilen von beigemengter Kohle schwarzgefärbte Masse dar, welche sich in Wasser unter Zersetzung in Baryumhydrosulfid und Barythydrat auflöst:



Von Säuren wird es unter Schwefelwasserstoffentwicklung zerlegt, indem es in das Salz der betreffenden Säure übergeführt wird; so setzt es sich z. B. mit verdünnter Salzsäure im Sinne der nachfolgenden Gleichung um:



Schwefel- Chlorwas- Chlor- Schwefel-  
baryum serstoffsäure baryum wasserstoff

Das Baryumsulfid<sup>5)</sup> wird im grossen vielfach dargestellt, weil es ein bequemes Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Baryumpräparaten bildet.

2). Das **Dreifachschwefelbaryum** oder Baryumtrisulfid =  $\text{BaS}_3$  wird am einfachsten durch Zusammenschmelzen von 2 Gewichtsteilen Baryummonosulfid mit 1 Gewichtsteil Schwefel erhalten:

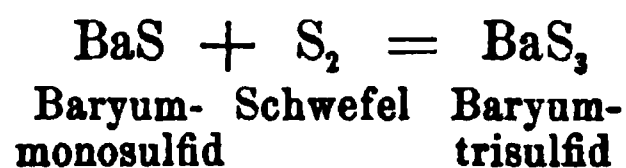
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 700.

<sup>2)</sup> „ „ 701.

<sup>3)</sup> „ „ 702.

<sup>4)</sup> „ „ 703.

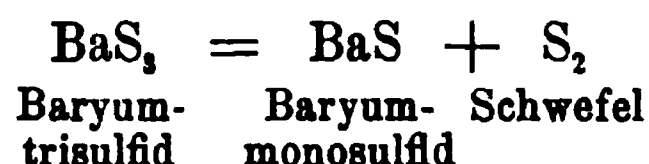
<sup>5)</sup> „ „ 704.



**Erkl. 705.** Dass beim Auflösen des Dreifachschwefelbaryums in Wasser Zersetzung stattfindet, lässt sich nach *Schöne* daran erkennen, dass aus einer heissen, wässerigen Trisulfidlösung beim Erkalten sich zuerst farbloses, kristallisiertes Monosulfid von der Formel  $\text{BaS} + 6\text{H}_2\text{O}$ , dann Tetrasulfid  $= \text{BaS}_4 + \text{H}_2\text{O}$  in gelbroten Nadeln und zuletzt ein gemischtes Salz, in welchem Mono- und Tetrasulfid enthalten ist, ausscheidet.

und hinterbleibt nach dem Abdestillieren des überschüssigen Schwefels als gelbliche flüssige Masse.

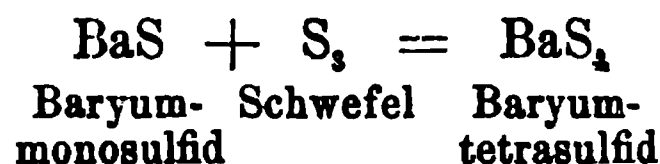
Es ist in viel Wasser unter Zersetzung löslich <sup>1)</sup>. Beim Glühen <sup>2)</sup> zerfällt es entsprechend der Gleichung:



in Baryummonosulfid und Schwefel.

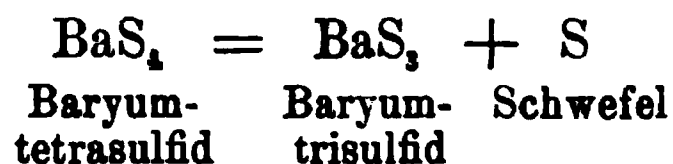
**Erkl. 706.** Das Baryumtrisulfid schmilzt bei 400° unter allmählicher Abgabe von Schwefel zu einer schwarzen Flüssigkeit, die beim weiteren Erhitzen sich vollständig zersetzt und schliesslich als Monosulfid erstarrt.

3). Das **Vierfachschwefelbaryum** oder Baryumtetrasulfid  $= \text{BaS}_4$  bildet sich unter anderem ausser nach der in Erkl. 705 angegebenen Weise auch beim Erhitzen von Einfachschwefelbaryum mit überschüssigem Schwefel in Wasser:



**Erkl. 707.** Aus Wasser lässt sich das Vierfach-Schwefelbaryum unzersetzt umkristallisieren.

Dasselbe kristallisiert <sup>3)</sup> in roten, rhombischen, nur bei Luftabschluss beständigen Prismen, welche 1 Molekul Wasser enthalten, also die Zusammensetzung:  $\text{BaS}_4 + \text{H}_2\text{O}$  besitzen. Beim Aufbewahren färbt es sich allmählich gelb. Auf etwa 300° langsam erhitzt, zerfällt es unter Abgabe von Schwefel in Trisulfid:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 705.

<sup>2)</sup> „ „ 706.

<sup>3)</sup> „ „ 707.

## 56). Ueber die Verbindung des Baryums mit Schwefel und Wasserstoff.

### Ueber das Baryumsulfhydrat.

**Frage 186.** Was ist über die Gewinnung und Eigenschaften des Baryumsulfhydrats bemerkenswert?

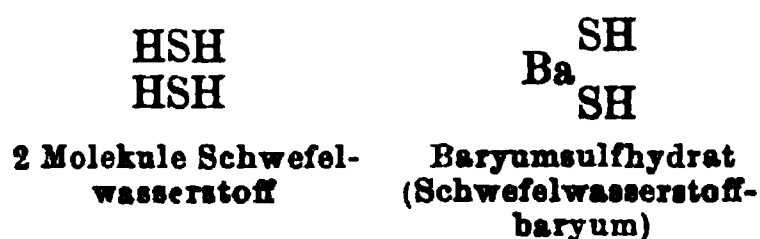
**Antwort.** Das Baryumsulfhydrat <sup>1)</sup>  $= \text{Ba}(\text{SH})_2$  bildet sich:

a). beim Behandeln von Schwefelbaryum mit heissem Wasser:

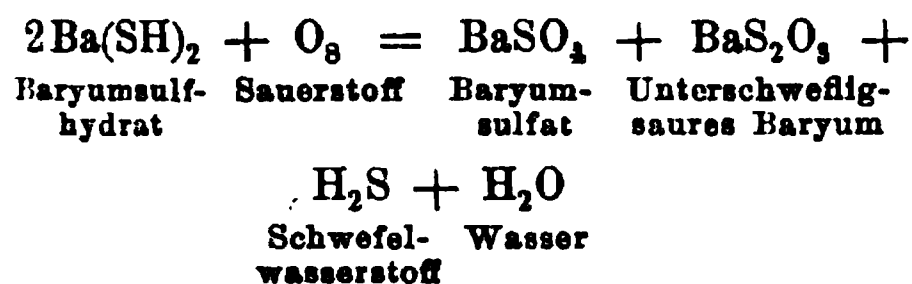
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 708.



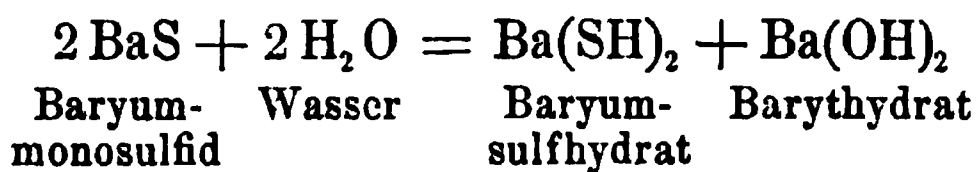
**Erkl. 708.** Das Baryumsulfhydrat führt auch noch die Bezeichnung: Baryumthiohydrat, Baryumhydrosulfid und Schwefelwasserstoffbaryum. Letztere Bezeichnung ist darauf zurückzuführen, dass man diese Verbindung als aus 2 Molekulan Schwefelwasserstoff bestehend auffassen kann, in denen je 1 Atom Wasserstoff durch Baryum ersetzt ist gemäss den Formeln:



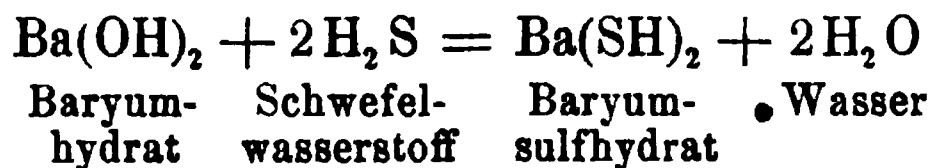
**Erkl. 709.** Beim längeren Aufbewahren an der Luft zersetzt sich das Baryumsulfhydrat vollständig entsprechend der Gleichung:



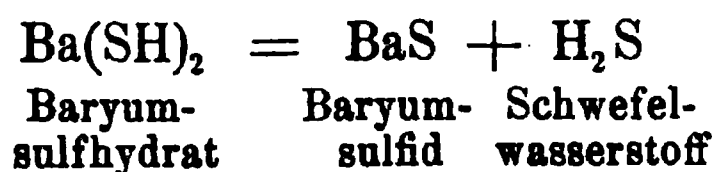
zu schwefelsaurem und unterschwefligsaurem Baryum.



b). beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine wässrige Auflösung von Baryumhydroxyd („Barytwasser“):



Das Baryumsulfhydrat kristallisiert beim Eindampfen seiner wässerigen Lösungen in vierseitigen, wasserhaltigen Säulen, ist in Wasser leicht, in Alkohol äusserst schwer löslich. Es ist nicht sehr beständig<sup>1)</sup> und zersetzt sich beim Glühen nach der Gleichung:



in Baryummonosulfid und Schwefelwasserstoff.

**1) Siehe Erkl. 709.**

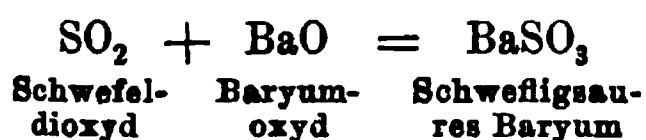
## 57). Ueber die Verbindungen des Baryums mit Schwefel und Sauerstoff.

**Frage 187.** Was ist über die Baryumsalze der verschiedenen Schwefelsäuren anzuführen?

**Erkl. 710.** Von den analogen selen-sauren Salzen sind genauer untersucht: das selenigsaure Baryum =  $\text{BaSeO}_3$  und das selen-saure Baryum =  $\text{BaSeO}_4$ . Ihre Darstellung und Eigenschaften entsprechen denen des schweflig-sauren bzw. schwefel-sauren Baryums.

**Erkl. 711.** Die schwefligsauren Salze der Erdalkalimetalle sind nur in neutraler Form bekannt.

**Erkl. 712.** Nach *Birnbaum* und *Wittich* lässt sich schwefligsaures Baryum rationell darstellen, indem man über sog. Baryt (Baryumoxyd), welcher auf ca. 230° erhitzt ist, trockenes Schwefeldioxydgas leitet:



**Antwort.** Von den verschiedenen schwefelsauren <sup>4)</sup> Salzen des Baryums sind folgende als besonders wichtig hervorzuheben:

- a).  $\text{BaSO}_3 =$  schwefligsaures Baryum  
b).  $\text{BaSO}_4 =$  schwefelsaures " "  
c).  $\text{BaS}_2\text{O}_3 =$  unterschwefligsaures Baryum  
d).  $\text{BaS}_2\text{O}_6 =$  dithionsaures " "  
e).  $\text{BaS}_3\text{O}_6 =$  trithionsaures " "  
f).  $\text{BaS}_4\text{O}_6 =$  tetrathionsaures " "  
g).  $\text{BaS}_5\text{O}_6 =$  pentathionsaures " "

1). Das **schwefligsaure Baryum** oder **Baryumsulfit**<sup>2)</sup> =  $\text{BaSO}_3$  entsteht unter anderem <sup>3)</sup>:

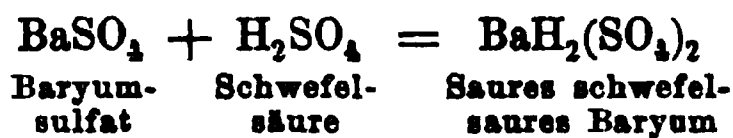
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 710.

2) „ „ 711.

3) " " 712.

**Erkl. 713.** In der Natur findet sich der schwefelsaure Baryt ziemlich häufig. Als Mineral führt er die Bezeichnung: Schwerspat (lateinisch = *Spathum ponderosum*). Von den übrigen Benennungen des Baryumsulfats sind zu erwähnen: latein. = *Baryum sulfuricum*, *Baryta sulfurica*; engl. = *Baryte sulfate*, *Heavy spath*; französ. = *Sulfate de baryte*, *Spath pesant*.

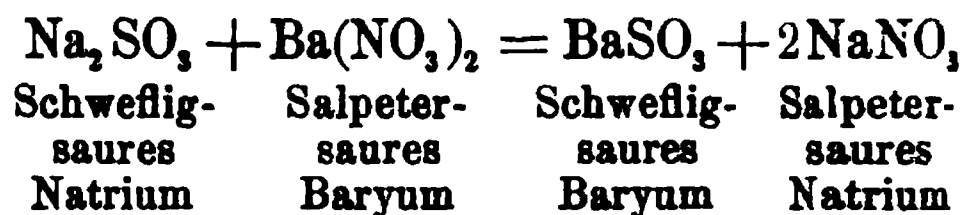
**Erkl. 714.** *Fresenius* hat auch ein saures schwefelsaures Baryumsalz dargestellt; dasselbe entsteht nach demselben durch Auflösen des neutralen Sulfats in heisser, konzentrierter Schwefelsäure gemäss der Gleichung:



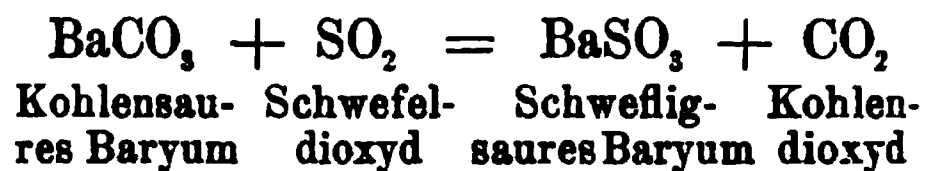
Dieses saure Salz enthält stets 1 Molekul Wasser. — Auch das pyroschwefelsaure Baryum,  $\text{BaS}_2\text{O}_7$ , ist bekannt. Dasselbe hat aber nur wissenschaftliches Interesse.

**Erkl. 715.** Es ist besonders bei analytischen Arbeiten zu berücksichtigen, dass aus kalten Lösungen der schwefelsaure Baryt stets in äusserst feiner Verteilung ausfällt und in dieser Form sich gar nicht abfiltrieren lässt, da derselbe durch die Poren der Filter hindurchdringt. Man muss deshalb das Baryumsulfat immer in der Wärme ausfällen, zweckmässig bei Gegenwart einer indifferenten Säure, z. B. Salzsäure oder Salpetersäure. Erhitzt man schliesslich unter öfterem Umrühren noch einige Zeit auf dem Wasserbade, so wird das Baryumsulfat grobkörniger, so dass man es dann leicht direkt abfiltrieren kann.

a). durch doppelte Umsetzung zwischen schwefligsaurem Natrium und salpetersaurem Baryum:

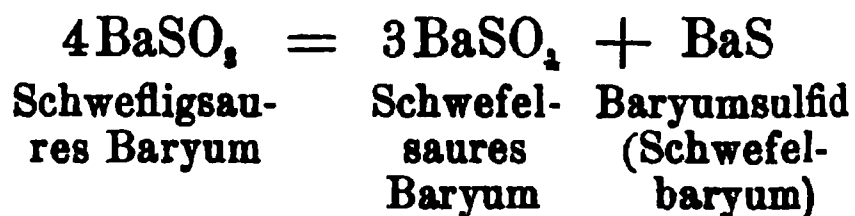


b). beim Einleiten von Schwefeldioxyd in Wasser, in welchem feingepulverter kohlensaurer Baryt suspendiert ist. Dieser verwandelt sich hierbei unter Kohlendioxydentwicklung entsprechend der Gleichung:



in schwefligsaures Baryum um.

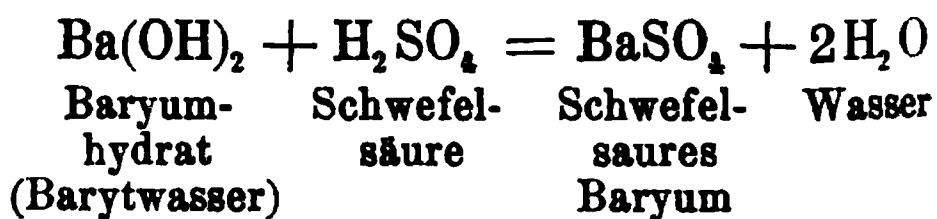
Das Baryumsulfit kristallisiert aus heissem Wasser in hexagonalen Prismen, welche in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Beim Erhitzen unter Luftabschluss zerfällt es nach der Gleichung:



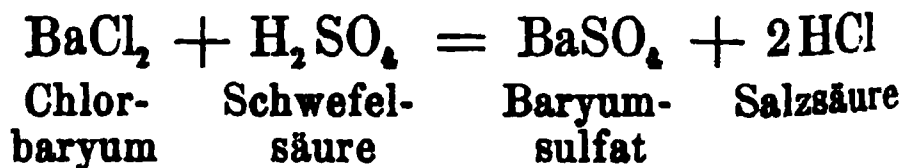
in schwefelsaures Baryum und Schwefelbaryum.

2). Das **schwefelsaure Baryum** oder Baryumsulfat<sup>1)</sup> =  $\text{BaSO}_4$  entsteht im allgemeinen stets, wenn Schwefelsäure löslichen Baryumverbindungen zugesetzt wird<sup>2)</sup>. So bildet es sich:

a). auf Zusatz von Schwefelsäure zu Barytwasser nach der Gleichung:



b). beim Vermischen von verdünnter Schwefelsäure mit Chlorbaryum oder anderen in Wasser löslichen Baryumsalzen im Sinne folgender Gleichung:



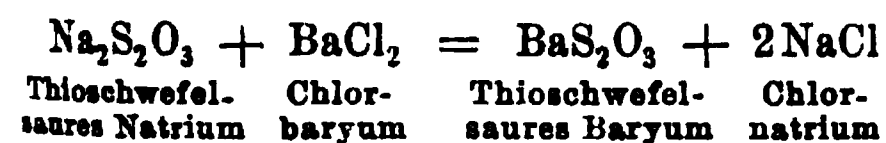
<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 713 und 714.

<sup>2)</sup> „ Erkl. 715.

**Erkl. 716.** *Fresenius* hat experimentell festgestellt, dass 1 Teil schwefelsaurer Baryt zu seiner Auflösung 400 000 Teile Wasser erfordert. Derselbe fand ferner, dass aber die Löslichkeit dieses Sulfats bei Gegenwart gewisser Salze bedeutend grösser wird. Zu letzteren gehört besonders das salpetersaure Ammonium. Auch in einigen konzentrierten Säuren (Salz- und Salpetersäure) ist der schwefelsaure Baryt etwas löslich.

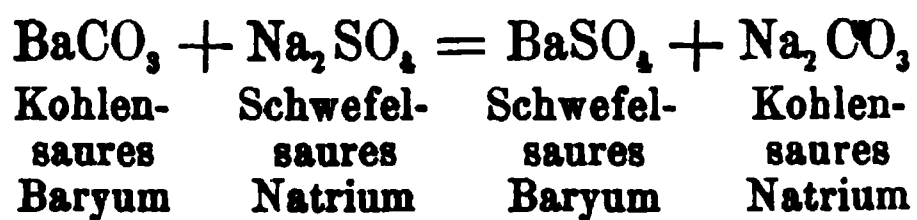
**Erkl. 717.** Der in der Natur vorkommende Schwerspat wird behufs weiterer Verwendung zunächst auf Mühlen gemahlen und bildet nach dem Schlemmen einen wichtigen Handelsartikel in der Mineralfarbenindustrie. Gleichfalls findet der künstliche, auf nassem Wege aus Baryumsalzlösungen mit Schwefelsäure abgeschiedene schwefelsaure Baryt als Farbe Anwendung. Beide kommen entweder als äusserst fein pulverisierte Masse oder in Form eines 20—30 % Wasser enthaltenden Breies auf den Markt unter den verschiedensten Bezeichnungen, wie: Permanentweiss (französisch = Blanc fixe), ferner Barytweiss etc. Es wird vielfach als Ersatz für Bleiweiss benutzt, da es nicht giftig ist und nicht, wie jenes, leicht schwärzlich anläuft, wiewohl es dasselbe nicht hat verdrängen können, da seine Deckkraft bedeutend geringer ist. Fast ausschliesslich wird es in der Tapetenfabrikation, in der Papierindustrie als Beschwerungsmittel und zur Herstellung der sog. Kartons verwandt. Aber auch als Verfälschungsmittel, besonders zum Beschweren, wird der gemahlene natürlich vorkommende Schwerspat in betrügerischer Absicht in grossem Massstabe verwandt und zu diesem Zwecke in bedeutenden Massen in Belgien und anderen Ländern eingeführt. Selbst bei der Verfälschung von Mehl und anderen Nahrungsmitteln haben sich gewissenlose Spekulanten des Schwerspats bedient.

**Erkl. 718.** Auch beim Vermischen konzentrierter Lösungen von Natriumthiosulfat und Baryumchlorid scheidet sich das gemäss der Gleichung:

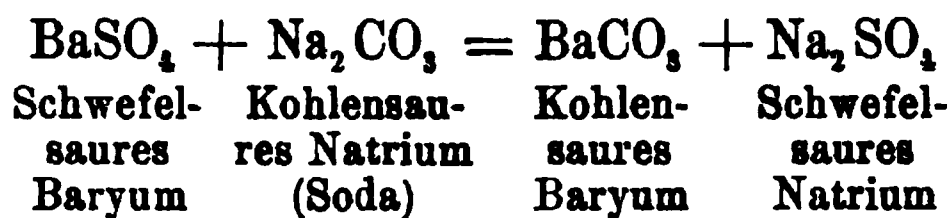


entstandene Baryumthiosulfat als kristallisierter Niederschlag aus.

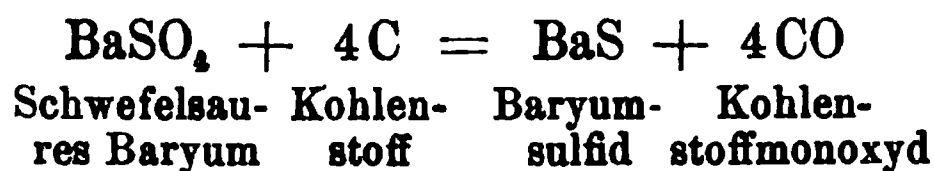
c). Ausserdem lässt es sich erhalten, wenn man kohlensaures Baryum längere Zeit in einer Lösung von schwefelsauren Alkalien suspendiert stehen lässt:



Das schwefelsaure Baryum ist in Wasser fast unlöslich<sup>1)</sup>, in einigen konzentrierten Säuren etwas leichter löslich. In ausgefälltem Zustande lässt es sich durch Kochen mit kohlensaurem Natron (Soda) langsam in Baryumkarbonat überführen:



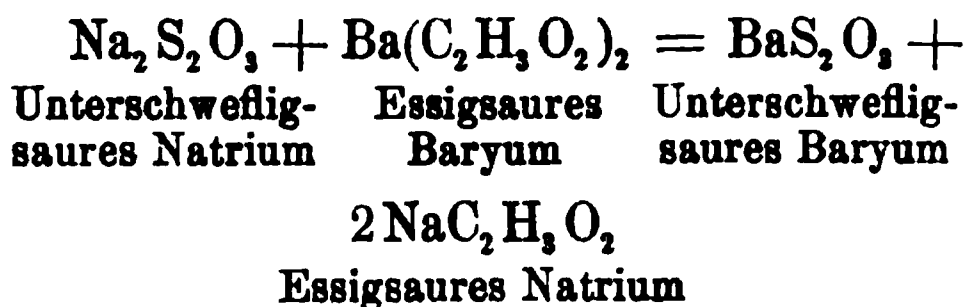
Leichter findet diese Umwandlung beim Schmelzen des Baryumsulfats mit kohlensaurem Alkali statt. Wird es mit Kohle oder kohlenstoffhaltigen Substanzen vermischt geglüht, so wird es gemäss der Gleichung:



zu Schwefelbaryum reduziert.

Sowohl das künstliche als auch das natürliche Baryumsulfat finden vielfach wichtige Anwendung<sup>2)</sup>.

3). Das **unterschwefligsaure Baryum** oder **Baryumthiosulfat** =  $\text{BaS}_2\text{O}_3$  entsteht<sup>3)</sup> am leichtesten bei der Einwirkung von unterschwefligsaurem Natrium auf essigsaures Baryum in wässriger Lösung nach folgender Gleichung:



Beim Eindampfen der so entstandenen Lösung, schneller auf Zusatz von Alkohol, scheidet sich dasselbe in weissen Nadeln

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 716.

<sup>2)</sup> „ „ 717.

<sup>3)</sup> „ „ 718.




**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

**Bemerkt sei hier nur:**

- 1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.**
- 2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.**
- 3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.**
- 4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem Abonnementspreise von 25 Pfg. pro Heft**
- 5). Die Reihenfolge der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.**
- 6). Das Werk enthält Alles, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.**
- 7). Das Werk ist ein praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch für Lehrer und Examinatoren, das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch für Fachleute und Techniker jeder Art.**
- 8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.**

---

 **Das vollständige**

## **Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte**

**kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.**

---

**Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.**

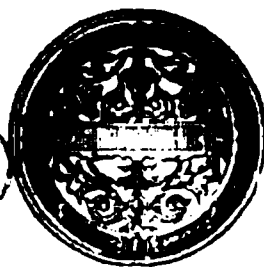
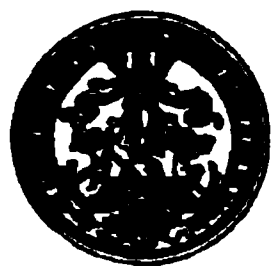




913. Heft.

Preis  
des Heftes  
**85 Pf.**

**Chemie**  
und chemische Technologie.  
Zweiter Band.  
Forts. v. Heft 912. — Seite 225—240.



V. 2230<sup>8</sup>  
**Vollständig gelöste**  
**Aufgaben-Sammlung**

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

**Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten**

erläutert durch

**viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,**

aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Straßen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen etc. etc

für

**Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.**

**zum einzig richtigen und erfolgreichen**

**Studium, zur Forthilfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung  
der exakten Wissenschaften,**

herausgegeben von

**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse  
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

**Chemie und chem. Technologie**

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

**Zweiter Band.**

Fortsetzung von Heft 912. — Seite 225—240.

**Inhalt:**

Ueber die Baryumsalze der Phosphorsäuren, die Baryumphosphate. — Ueber die Baryumsalze der Arsen- u. Arsenigsäuren. — Ueber die Baryumsalze der Antimon- u. Borsäuren. — Ueber die Baryumsalze der Kieselsäuren. — Ueber das Strontium. — Ueber die Darstellung des Strontiums. — Ueber die Eigenschaften des Strontiums. — Ueber die Verbind. des Strontiums mit Sauerstoff, die Strontiumoxyde. — Ueber die Verbind. des Strontiums mit Wasserstoff u. Sauerstoff. — Ueber das Strontiumhydroxyd. — Ueber die Verbind. des Strontiums mit Stickstoff u. Sauerstoff, die Strontiumsalze der Stickstoffsäuren. — Ueber die Verbind. des Strontiums mit Kohlenstoff u. Sauerstoff. — Ueber die Verbind. d. Strontiums mit den Halogenen, über die Haloidsalze d. Strontiums.

**Stuttgart 1891.**

**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

# PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein Ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25  $\mathfrak{S}$  pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen, etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkelt der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teiles der mathematischen Disziplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit übrig bleibt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehabten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schul-Unterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

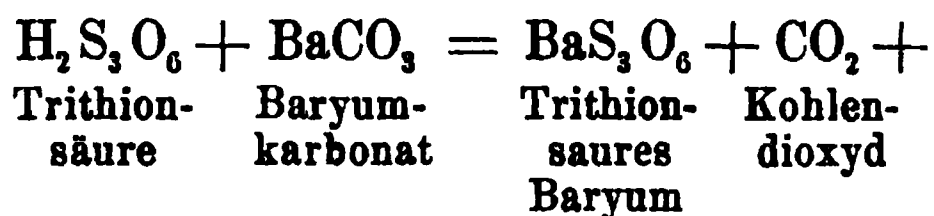
Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapitale lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

**Stuttgart.**

**Die Verlagshandlung.**

thionsäure mit Baryumkarbonat erhalten nach der Gleichung:



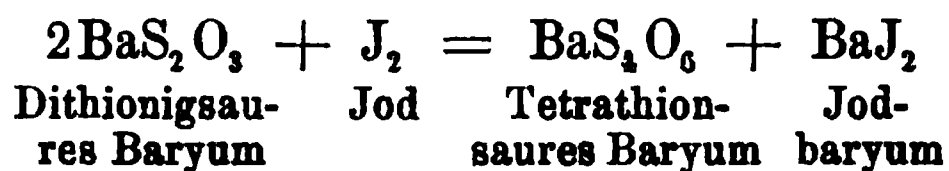
**Erkl. 722.** Um unterschwefligsaures Baryum in tetrathionsaures Salz überzuführen, verreibt man ersteres mit wenig Wasser zu einem dünnen Brei und trägt in denselben so lange Jod ein, als dessen Farbe noch verschwindet. Zunächst geht das dithionigsaure Salz in Lösung, dann scheidet sich tetrathionsaures Salz als flockiger Niederschlag aus. Man wäscht nun den Brei mit Alkohol aus; dieser löst das überschüssige Jod und das entstandene Jodbaryum, so dass tetrathionsaures Salz, welches in Alkohol schwer löslich ist, zurückbleibt.

Auf Zusatz von vielem Alkohol fällt es in glänzenden Blättchen aus, welche Kristallwasser enthalten und von der Zusammensetzung:  $\text{BaS}_3\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$  sind. In Wasser ist es leicht löslich. Wenn dasselbe in wässriger Lösung erhitzt wird, so zersetzt es sich rasch nach der Gleichung:



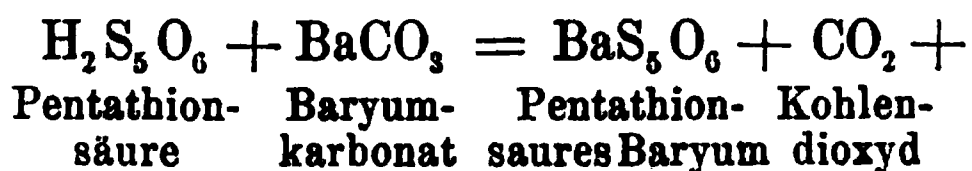
in schwefelsaures Baryum unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefeldioxyd.

5). Das **tetrathionsaure Baryum** =  $\text{BaS}_4\text{O}_6$  wird am einfachsten durch Sättigen einer konzentrierten Lösung von dithionigsaurem Baryum mit Jod<sup>1)</sup> nach folgender Gleichung erhalten:



Auf Zusatz von Alkohol scheidet es sich aus wässrigen Lösungen in schönen Kristalltafeln aus. In Wasser ist es leicht, in Alkohol schwer löslich.

6). Das **pentathionsaure Baryum** =  $\text{BaS}_5\text{O}_6$  entsteht beim Sättigen einer wässrigen Lösung von Pentathionsäure mittelst Baryumkarbonats entsprechend der Gleichung:



und wird von Alkohol in Form von glänzenden, tetragonalen Prismen abgeschieden, welche 3 Moleküle Kristallwasser enthalten<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 722.    <sup>2)</sup> Siehe Erkl. 723.

**Erkl. 723.** Auch selenigsaures Baryum =  $\text{BaSeO}_3$  und selensaures Baryum =  $\text{BaSeO}_4$  sind dargestellt. Diese Barytsalze bieten aber kein besonderes Interesse.

## 58). Ueber die Baryumsalze der Phosphorsäuren, die Baryumphosphate.

**Frage 188.** Was ist über die wichtigeren Baryumphosphate hinsichtlich ihrer Darstellung und ihrer Eigenschaften anzuführen?

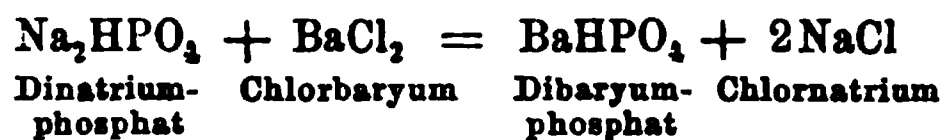
**Erkl. 724.** Die alkalischen Erdmetalle bilden mit der Orthophosphorsäure drei verschiedene Salze:

- |                   |                               |                 |
|-------------------|-------------------------------|-----------------|
| 1). neutrale      | } von der allgemeinen Formel: | $m_3 P_2 O_8$   |
| 2). einfachsaure  |                               | $m H P O_4$     |
| 3). zweifachsaure |                               | $m H_2 P_2 O_8$ |

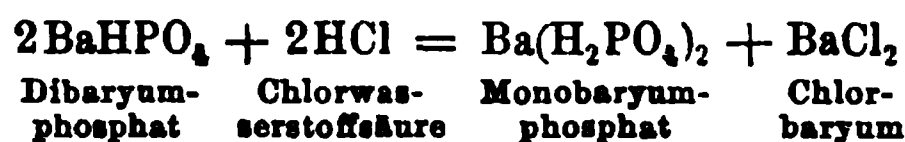
Von diesen orthophosphorsauren Salzen sind allgemein die neutralen in Wasser unlöslich, die einfachsauren schwer, dagegen die zweifachsauren Salze leichter löslich.

**Erkl. 725.** Ueber das tertiäre orthophosphorsaure Natrium ( $Na_3 PO_4$ ) vergl. Antw. auf Frage 150.

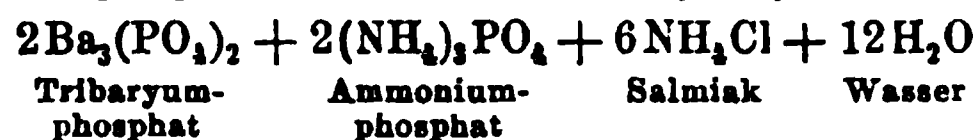
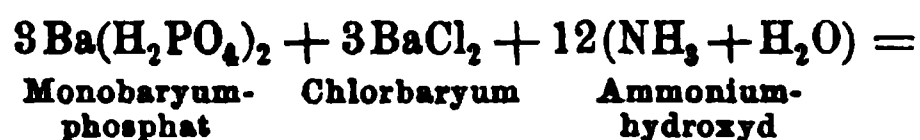
**Erkl. 726.** Kleinere Mengen von neutralem orthophosphorsaurem Baryum oder Tribaryumphosphat lassen sich in der Weise gewinnen, dass man zu einer Lösung von Dinatriumphosphat Chlorbaryumlösung hinzusetzt. Hierbei scheidet sich zunächst einfachsaures orthophosphorsaures Baryum oder Dibaryumphosphat aus entsprechend der Gleichung:



Dieses Dibaryumphosphat ist nun in verdünnter Salzsäure unter Bildung von zweifachsaurem Baryum oder Monobaryumphosphat löslich gemäss der Gleichung:



Auf Zusatz von überschüssigem Ammoniumhydroxyd (Salmiakgeist) zu dieser Lösung von Monobaryumphosphat und Chlorbaryum scheidet sich schliesslich im Sinne der Gleichung:



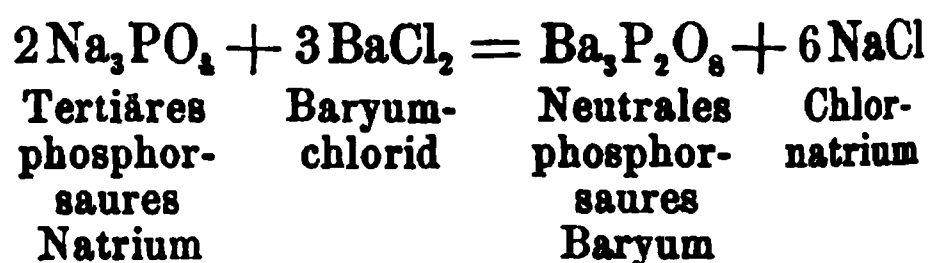
Tribaryumphosphat aus.

**Antwort.** Von Wichtigkeit sind die folgenden phosphorsauren Baryumsalze<sup>1)</sup>:

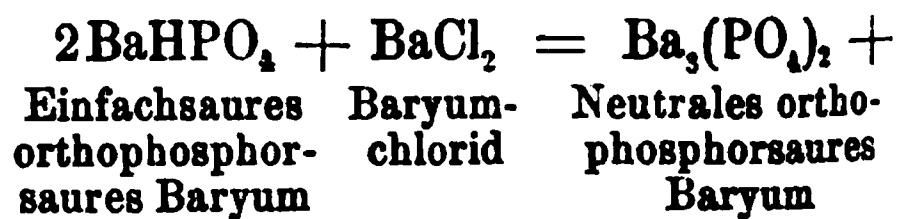
- Neutrales orthophosphorsaures Baryum . . . =  $Ba_3 P_2 O_8$ ,
- Einfachsaures orthophosphorsaures Baryum =  $Ba H P O_4$ ,
- Zweifachsaures orthophosphorsaures Baryum =  $Ba H_2 P_2 O_8$ ,
- Pyrophosphorsaures Baryum . . . . . =  $Ba_2 P_2 O_7$ ,
- Phosphorigsaures Baryum . . . . . =  $Ba H P O_3$ ,
- Unterphosphorigsaures Baryum . . . . . =  $Ba (H_2 P O_2)_2$ ,
- Neutrales unterphosphorsaures Baryum . . . =  $Ba P O_3$ .

1). Das neutrale orthophosphorsaure Baryum =  $Ba_3 P_2 O_8$  entsteht:

a). aus tertiärem phosphorsaurem Natrium<sup>2)</sup> durch Umsetzung mittelst Chlorbaryum entsprechend der Gleichung:



b). durch Einwirkung von Chlorbaryum auf einfachsaures orthophosphorsaures Baryum in wässriger Lösung nach folgender Gleichung:



Chlorwasserstoffsäure

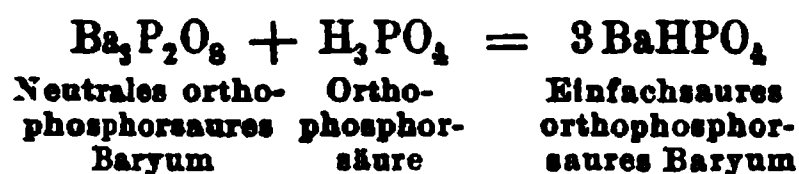
Das Salz<sup>3)</sup> ist in Wasser fast unlöslich und enthält stets Wasser, welches selbst durch Erhitzen auf 200° nicht vollständig entweicht.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 724.

<sup>2)</sup> „ „ 725.

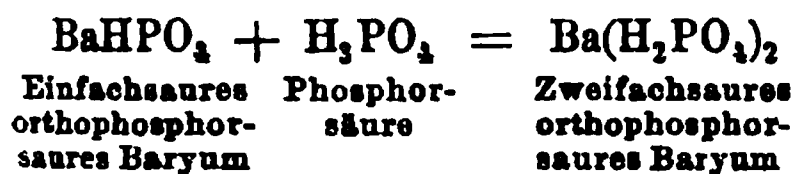
<sup>3)</sup> „ „ 726.

**Erkl. 727.** Auch durch Kochen von neutralem orthophosphorsaurem Baryum mit einer wässerigen Lösung von Orthophosphorsäure kann das einfachsaure Salz erhalten werden entsprechend der Gleichung:

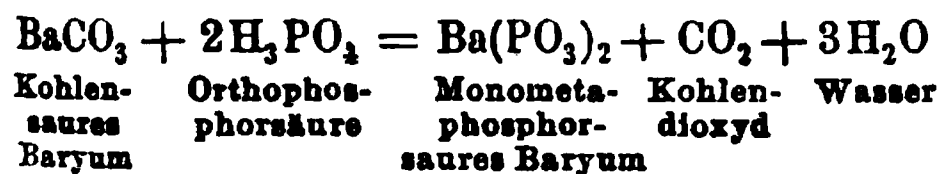


**Erkl. 727a.** Weil das einfachsaure orthophosphorsaure Baryum sich bei Gegenwart gewisser Salze in Wasser verhältnismässig leicht löst, kann man es nicht in der analytischen Chemie zur Abscheidung der Phosphorsäure benutzen.

**Erkl. 728.** Ausserdem bildet sich auch zweifachsaures orthophosphorsaures Baryum beim Versetzen des einfachsauren orthophosphorsauren Baryums mit Orthophosphorsäurelösung nach der Gleichung:

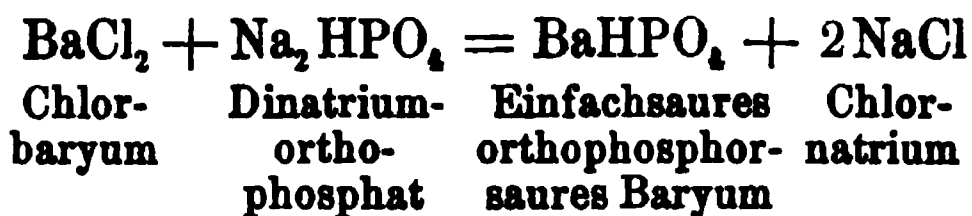


**Erkl. 729.** Die metaphosphorsauren Baryumsalze sind weniger genau untersucht. Das monometaphosphorsaure Baryum =  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  ist in der Weise zu gewinnen, dass man eine Auflösung von kohlensaurem Baryum in gewöhnlicher Phosphorsäure auf etwa 310° erhitzt. Die hierbei sich vollziehende Reaktion nimmt folgenden Verlauf:



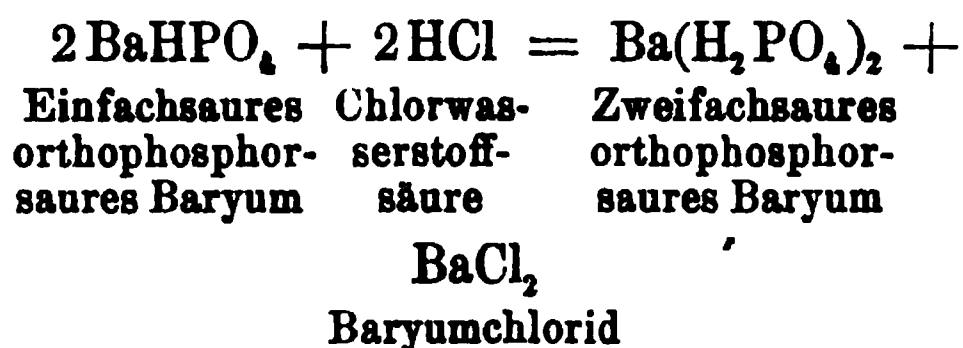
Es bildet eine weisse, pulverförmige, in Wasser und verdünnten Säuren lösliche Masse, welche nur von konzentrierter Schwefelsäure zersetzt wird.

2). Das einfachsaure orthophosphorsaure Baryum =  $\text{BaHPO}_4$ , welches sich in glatter Weise bei der Einwirkung von Chlorbaryumlösung auf Dinatriumphosphatlösung gemäss der Gleichung:

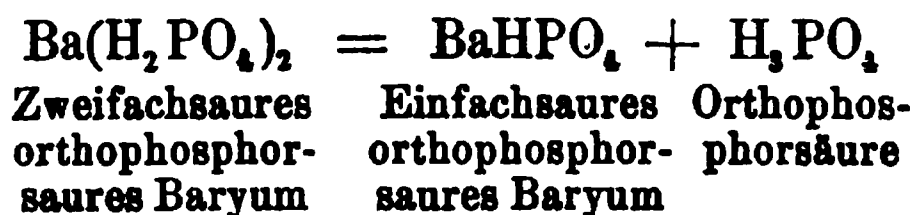


bildet<sup>1)</sup>, scheidet sich meist in Kristallkörnern aus, welche in Wasser allein sehr schwer, aber bei Gegenwart bestimmter Salze leicht löslich sind. Von Chlorwasserstoffsäure wird das einfachsaure orthophosphorsaure Baryum in zweifachsaures orthophosphorsaures Baryum übergeführt.

3). Das zweifachsaure orthophosphorsaure Baryum =  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  wird beim Auflösen des einfachsauren orthophosphorsauren Baryums in Chlorwasserstoffsäure<sup>2)</sup> nach folgender Gleichung erhalten:



Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich, besitzt saure Reaktion und ist nicht sehr beständig, da es sich schon mit viel Wasser wieder in einfachsaures Salz und gewöhnliche Orthophosphorsäure spaltet gemäss der Gleichung:

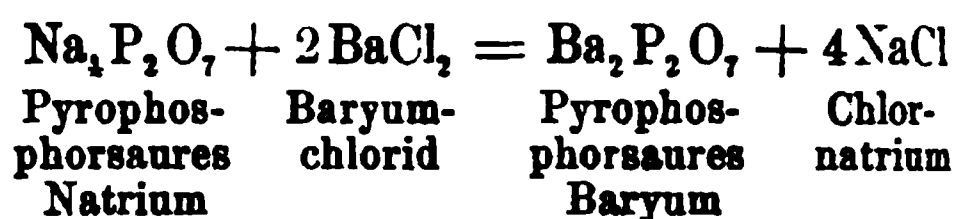


4). Das pyrophosphorsaure Baryum<sup>3)</sup> =  $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$  wird bei der Einwirkung von Chlorbaryum auf pyrophosphorsaures Natrium in wässriger Lösung entsprechend der Gleichung:

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 727 und 727a.

<sup>2)</sup> „ Erkl. 728.

<sup>3)</sup> „ „ 729.

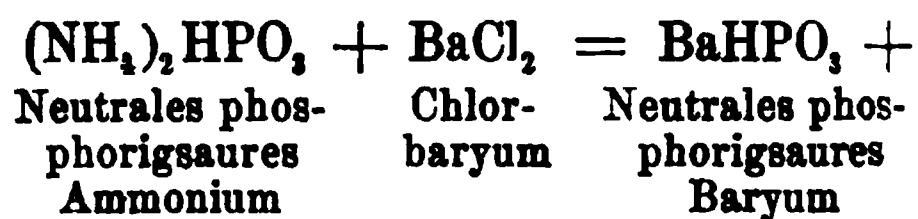


gewonnen.

Dasselbe bildet eine amorphe, in Wasser nicht, in verdünnten Säuren aber lösliche Masse.

**Erkl. 730.** Ueber die phosphorige Säure  
vergl. Antwort auf Frage 709 Bd. I.

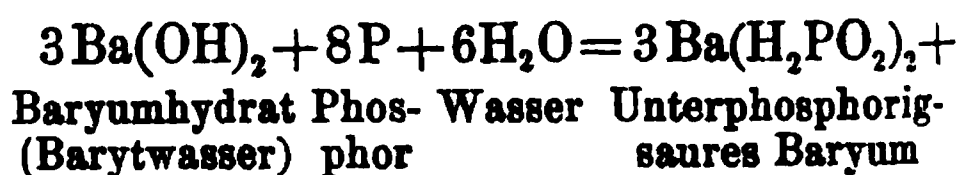
5). Das **neutrale phosphorigsaure Baryum**<sup>1)</sup>  
=  $\text{BaHPO}_3$ , entsteht beim Vermischen  
der Lösungen von neutralem phosphorig-  
saurem Ammonium und Chlorbaryum im  
Sinne folgender Gleichung:



Es ist in kristallisierter Form noch  
nicht erhalten, sondern scheidet sich im-  
mer in Form einer Kruste aus. In Wasser  
ist es schwer löslich.

**Erkl. 731.** Die Bildung von unterphosphorig-  
saurem Baryum ist bereits in Erkl. 1884 Bd. I  
besprochen.

6). Das **unterphosphorigsaure Baryum**<sup>2)</sup>  
=  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ , bildet sich beim Erhitzen  
von Barytwasser mit Phosphor, bis die  
Phosphorwasserstoffentwicklung been-  
digt ist. Es entsteht hierbei nach fol-  
gender Gleichung:



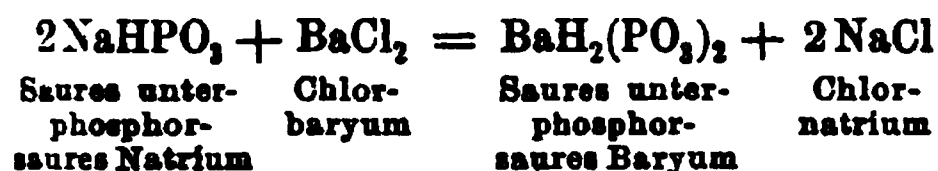
Auf Zusatz von Alkohol zu obigem  
Reaktionsgemische scheidet es sich in  
Form von glänzenden Nadeln aus, welche  
wasserhaltig sind und die Zusammen-  
setzung:  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$  besitzen. In  
Wasser ist es leicht löslich. Bei 100°  
verliert es sein Kristallwasser, beim  
Glühen findet totale Zersetzung statt,  
indem sich nach *Rammelsberg* gemäss  
der Gleichung:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 730.

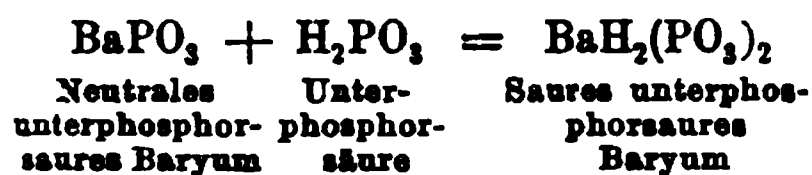
<sup>2)</sup> „ „ 731.



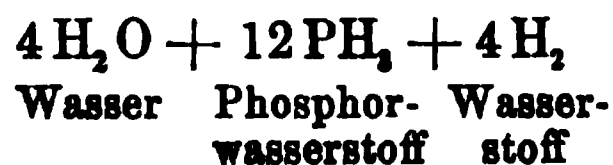
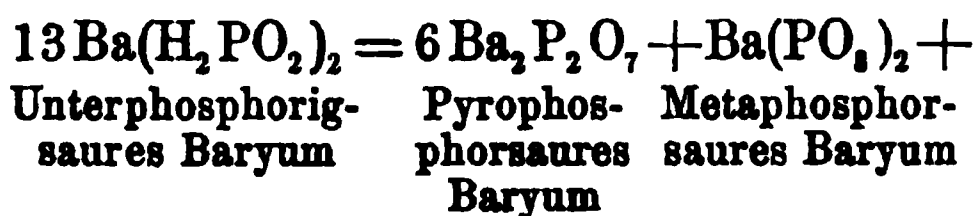
**Erkl. 732.** Auch das saure unterphosphorsaure Baryum =  $\text{BaH}_2(\text{PO}_3)_2$  ist bekannt. Dasselbe kann entweder durch Einwirkung von Baryumchlorid auf saures unterphosphorsaures Natrium in heisser, wässriger Lösung gemäss der Gleichung:



gewonnen werden oder durch Verdunstenlassen einer Auflösung von neutralem unterphosphorsaurem Baryum in Unterphosphorsäure, wobei es sich im Sinne folgender Gleichung bildet:

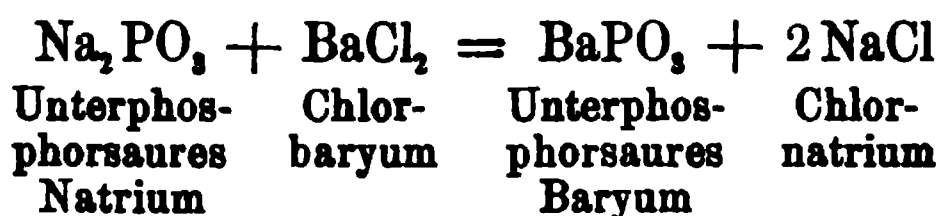


Dieses Salz, welches gut kristallisiert und in Wasser schwer löslich ist, zersetzt sich aber sehr leicht in neutrales Salz und freie Unterphosphorsäure.

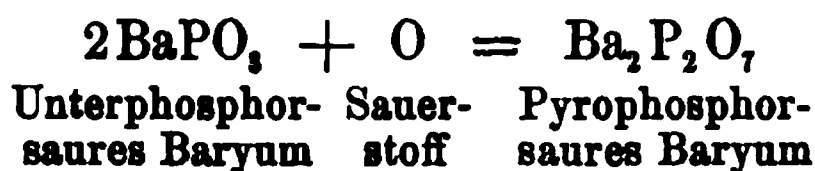


neben pyrophosphorsaurem und metaphosphorsaurem Baryum Phosphorwasserstoff und Wasserstoff bilden.

7). Das neutrale unterphosphorsaure Baryum <sup>1)</sup> =  $\text{BaPO}_3$  lässt sich bequem durch Umsetzung zwischen unterphosphorsaurem Natrium und Chlorbaryum im Sinne folgender Gleichung erhalten:



Es bildet ein in Wasser schwer lösliches Kristallpulver und geht beim Erhitzen an der Luft unter Sauerstoffaufnahme in pyrophosphorsaures Salz über:

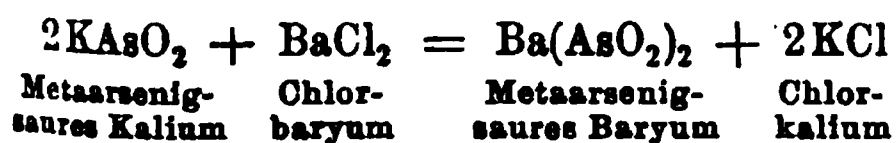


<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 732

## 59). Ueber die Baryumsalze der Arsen- und Arsenigsäuren.

**Frage 189.** Was ist über die Arsen- und arsenigsauren Baryumsalze bemerkenswert?

**Erkl. 733.** Das metaarsenigsaure Baryum =  $\text{Ba}(\text{AsO}_2)_2$  kann durch Zersetzung von metaarsenigsaurem Kalium mit Chlorbaryum nach der Gleichung:



gewonnen werden und scheidet sich aus seinen wässrigen Lösungen auf Zusatz von Weingeist in Form von weissen Flocken aus.

Dieses Salz ist aber nicht näher untersucht.

**Antwort.** Von der Orthoarsensäure ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) sind drei Baryumsalze näher bekannt:

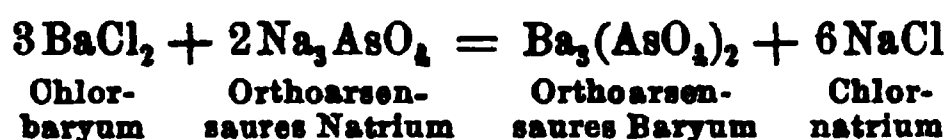
- a).  $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$  = neutrales  
 b).  $\text{BaHAsO}_4$  = einfachsaures  
 c).  $\text{BaH}_2(\text{AsO}_4)_2$  = zweifachsaures
- ortho-  
 arsen-  
 saures  
 Baryum

und von der (hypothetischen) Arsenigsäure, der sogen. Metaarsenigsäure =  $\text{HAsO}_2$ , das Salz:

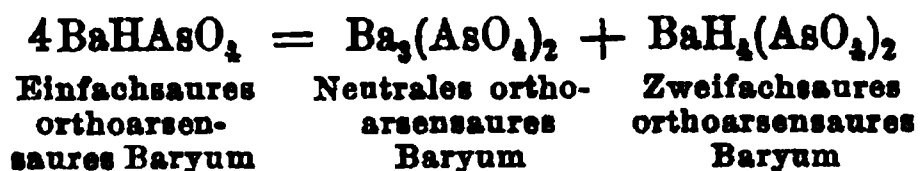
$\text{Ba}(\text{AsO}_2)_2$  = neutrales metaarsenigsaures Baryum <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 733.

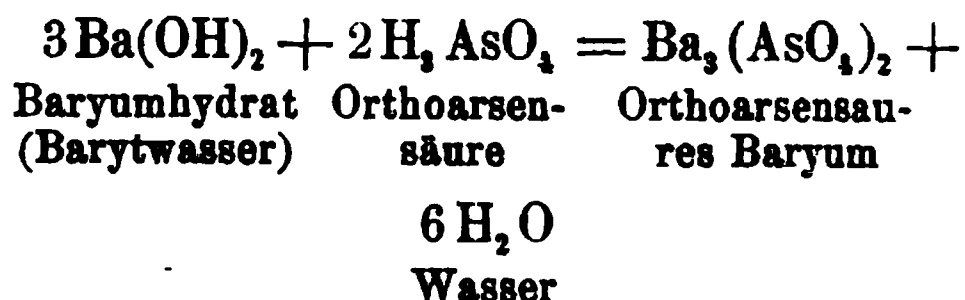
**Erkl. 734.** Auch auf Zusatz von überschüssigem Chlorbaryum zu einer wässerigen Auflösung von arsensaurem Natrium wird neutrales orthoarsensaures Baryum erhalten:



**Erkl. 735.** Der Zerfall des einfachsauren orthoarsensauren Baryums bei der Berührung mit viel Wasser in zweifachsaures und neutrales orthoarsensaures Baryum erfolgt entsprechend der Gleichung:

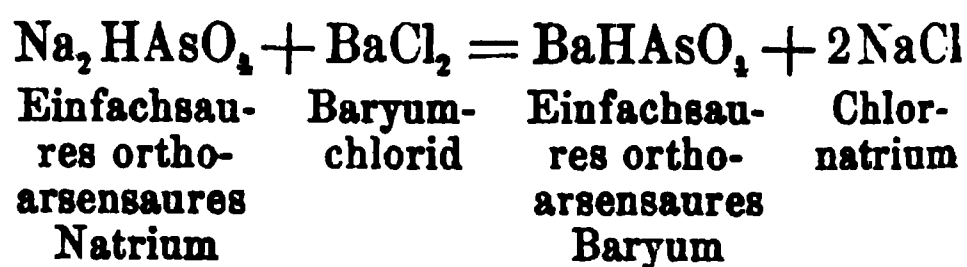


1). Das neutrale orthoarsensaure Baryum =  $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$  entsteht unter anderem<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von überschüssigem Barytwasser auf eine wässrige Arsensäurelösung gemäss der Gleichung:



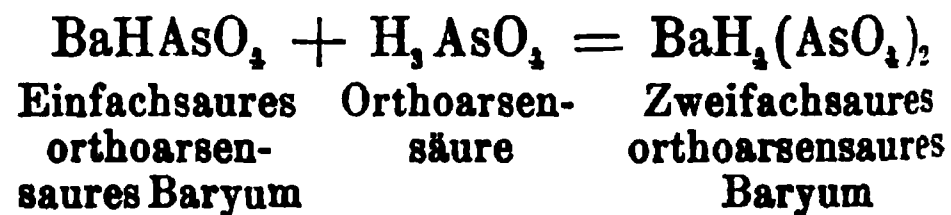
Es ist eine weisse kristallinische Substanz, die in Wasser nicht, in Säuren aber leicht löslich ist.

2). Das **einfachsaure orthoarsensaure Baryum** =  $\text{BaHAsO}_4$  bildet sich beim Vermischen einer Lösung von einfachsaurem arsensaurem Natrium mit Chlorbaryumlösung nach folgender Gleichung:



Dasselbe bildet eine kristallinische Masse, welche 3 Moleküle Kristallwasser enthält. Es ist ziemlich unbeständig, da es bereits von viel Wasser in neutrales und zweifachsaures Salz zersetzt wird<sup>2)</sup>.

3). Das **zweifachsaure orthoarsensaure Baryum** =  $\text{BaH}_2(\text{AsO}_4)_2$  entsteht unter anderem<sup>2)</sup>, wenn einfachsaures arsen-saures Baryum in einer wässerigen Lösung von Arsensäure aufgelöst wird:



Dasselbe ist in Wasser sehr schwer löslich.

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 734 und 735.

2) „ Erkl. 735.

## 60). Ueber die Baryumsalze der Antimon- und Borsäuren.

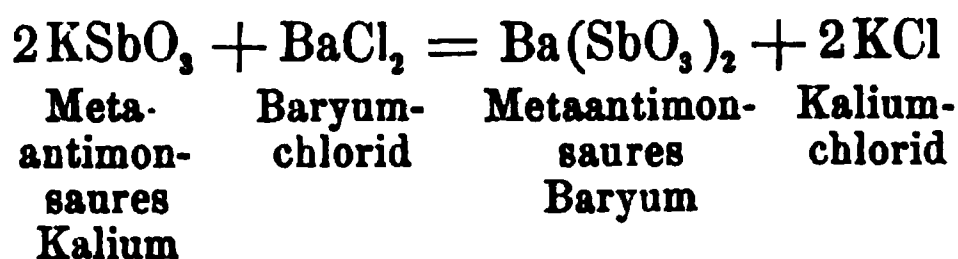
**Frage 190.** Was ist über die antimon- und borsäuren Baryumsalze anzuführen?

**Antwort.** Genauer untersucht<sup>1)</sup> sind nur:

a). das metaantimonsaure Baryum =  $\text{Ba}(\text{SbO}_3)_2$  und

b). das metaborsaure Baryum =  $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$ .

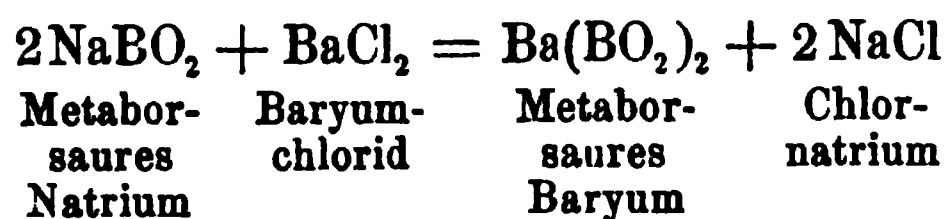
1). Das metaantimonsaure Baryum =  $\text{Ba}(\text{SbO}_3)_2$  bildet sich beim Vermischen einer Lösung von metaantimonsaurem Kalium mit Baryumchloridlösung:



**Erkl. 736.** Auch das Borfluorbaryum =  $\text{BaFl}_2, 2\text{BFl}_3$  ist bekannt. Dasselbe wird durch Auflösen von Baryumkarbonat in verdünnter Borfluorwasserstoffsäure erhalten. Es hat aber keine praktische Bedeutung.

Es ist eine undeutlich kristallinische Substanz, die sich aus heissen Lösungen stets wasserhaltig (mit 4 oder 5 Molekulan) abscheidet.

2). Das metaborsaure Baryum =  $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$  lässt sich erhalten, wenn man neutrales metaantimonsaures Natrium mit Chlorbaryum zusammenschmilzt und die gemäss der Gleichung:



entstandene Schmelze in Wasser löst. Beim Eindampfen kristallisiert es alsdann in Nadeln oder Prismen von der Formel  $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  aus.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 736.

## 61). Ueber die Baryumsalze der Kieselsäuren.

**Frage 191.** Was ist über die kieselsäuren Baryumsalze bemerkenswert?

**Erkl. 737.** Dem kieselsäuren Baryum reiht sich noch das Kieselfluorbaryum =  $\text{BaSiFl}_6$  an. Dasselbe scheidet sich allmählich als körnig kristallinischer Niederschlag aus, wenn eine Lösung von Chlorbaryum mit Siliciumfluorwas-

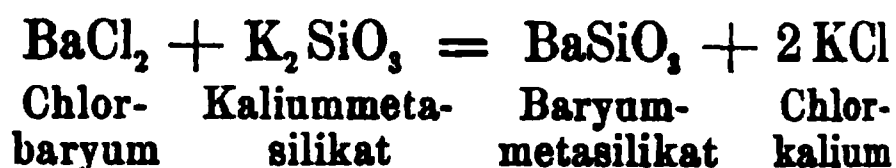
**Antwort.** Von den kieselsäuren Salzen ist nur das neutrale Baryummetasilikat =  $\text{BaSiO}_3$  näher bekannt<sup>1)</sup>. Es entsteht bei der Einwirkung von Chlorbaryum

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 737.

serstoffsäure versetzt wird. Es ist äusserst schwer löslich und spielt bei der Analyse eine wichtige Rolle, indem in dieser Form das Baryum von anderen Metallen (Calcium, Strontium) getrennt werden kann.

**Erkl. 738.** Nach *Pisani* soll sich das neutrale metakieselsaure Baryum in zur Aufbewahrung von Barytwasser dienenden Glasflaschen an den Gefässwänden absetzen und zwar in deutlichen, wasserhaltigen Kristallen von der Zusammensetzung:  $\text{BaSiO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

auf metakieselsaures Kalium in verdünnter wässriger Lösung nach folgender Gleichung:



und scheidet sich in Form eines weissen, flockigen Niederschlages aus, welcher in heissem Wasser etwas löslich ist<sup>1)</sup>. Dasselbe enthält stets eine nicht näher bestimmte Menge Wasser, welches bei 100° nur zum Teil entweicht. Von konzentrierten Säuren wird es zersetzt.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 738.

## II. Ueber das Strontium.

Symbol = Sr. Atomgewicht = 87. Zweiwertig.

### 1). Ueber die Darstellung des Strontiums im allgemeinen.

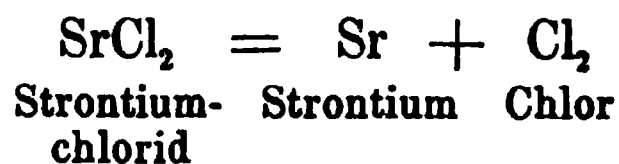
**Frage 192.** Wie wird metallisches Strontium gewonnen?

**Erkl. 739.** Die Bezeichnung „Strontium“ für das dem Baryum sehr ähnliche Element ist folgendermassen entstanden: Neben kohlensaurem Baryum (Witherit) wurde bei dem Gebirgsdorf Strontian in Schottland ein Mineral aufgefunden, welches äusserlich dem ersteren so völlig glich, dass lange Zeit beide für identisch gehalten wurden. Bei genauerer Untersuchung wurde indessen erkannt, dass letzteres der Flamme eine rote Färbung erteilte, welche wesentlich von der des eigentlichen Witherits verschieden war. Auf Grund dieser Thatsache sprachen die beiden englischen Chemiker *Crawford* und *Cruikshank* (1790) zuerst die Ansicht aus, dass beide Mineralien nicht identisch sein könnten, was von *Klaproth* später auf experimentellem Wege endgültig bewiesen wurde. Letzterer fand, dass in dem zweiten Mineral ein neues Oxyd oder nach damaliger Bezeichnung eine „neue Erde“ und Kohlendioxyd enthalten sei. Ersteres (das Oxyd) wurde nun nach dem Fundorte des Minerals „Strontian“ genannt. Als später (1808) *Davy* aus diesem Oxyd auf elektrolytischem Wege das darin enthaltene Element abschied und sich dieses als neu erwies, wurde demselben die Bezeichnung „Strontium“ beigelegt.

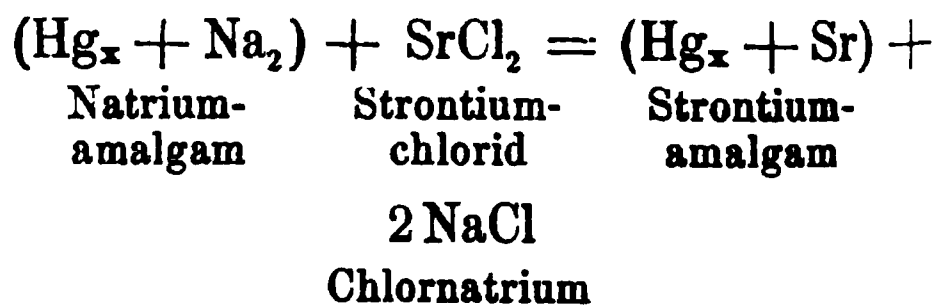
**Erkl. 740.** Verbindungen des Strontiums finden sich in der Natur nicht häufig. Wie das Baryum kommt es als kohlensaures Salz (sog.

**Antwort.** Metallisches Strontium<sup>1)</sup> kann nach folgenden Methoden gewonnen<sup>2)</sup> werden:

a). durch elektrolytische Zersetzung von geschmolzenem Strontiumchlorid, welches dabei in seine Bestandteile zerfällt entsprechend der Gleichung:



b). durch Einwirkung von Natriumamalgam auf gesättigte Chlorstrontiumlösung bei einer Temperatur von 90°. Die wechselseitige Umsetzung verläuft im Sinne der folgenden Gleichung:



Neben Chlornatrium bildet sich Strontiumamalgam, und letzteres zerfällt, nach-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 739.

<sup>2)</sup> „ „ 740.

Strontianit) und als Sulfat (sog. Coelestin) vor. In Spuren ist es in verschiedenen anderen Mineralien aufgefunden; auch im Meerwasser, im Brunnenwasser sowie in zahlreichen Mineralwassern ist es — aber stets in äusserst geringen Mengen — nachgewiesen worden.

Wegen seiner Eigenschaften <sup>1)</sup> kann das Strontium in metallischem Zustande in der Natur nicht vorkommen.

dem es getrocknet ist, beim Erhitzen im Wasserstoffstrom in Quecksilber, welches seiner Flüchtigkeit wegen verdampft, und Strontium, das schwerer flüchtig ist und daher zurückbleibt.

<sup>1)</sup> Siehe Antwort auf Frage 193.

## 2). Ueber die Eigenschaften des Strontiums im allgemeinen.

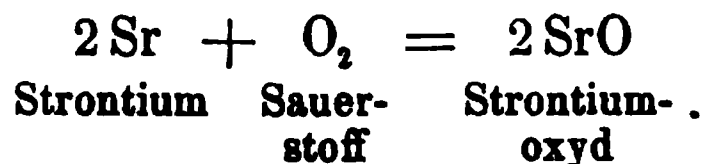
**Frage 193.** Welche Eigenschaften sind für das Strontium charakteristisch?

**Erkl. 741.** Im Jahre 1808 ist es *Davy* zuerst gelungen, auf elektrolytischem Wege das Strontium aus dem damals „Hydrat der Erde“ genannten Hydroxyd abzuscheiden. Später wurde es auf genanntem Wege auch aus dem Chlorid gewonnen.

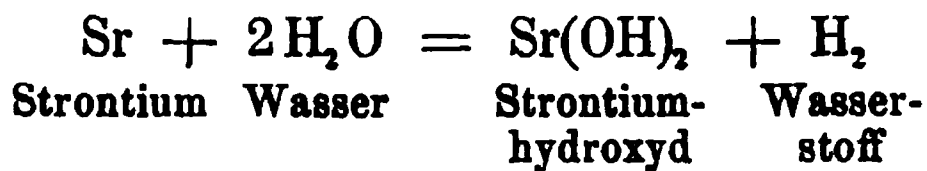
**Erkl. 742.** Die Angaben über die Farbe des metallischen Strontiums weichen sehr von einander ab; so bezeichnet *Davy* dieselbe als weiss, dagegen *Matthiesen*, welcher das Element aus dem Chlorid zuerst erhielt, nennt sie messinggelb, nach anderen soll sie hellgelb sein.

**Erkl. 743.** Charakteristisch für das Strontium in seinen Verbindungen ist die eigentümliche purpurrote Färbung, welche letztere der Flamme erteilen, sofern sie sich bei der betreffenden Temperatur verflüchtigen, was in besonders hohem Grade die Chlorverbindung thut. Um daher durch Flammenfärbung auch in nicht flüchtigen Strontiumverbindungen, z. B. im Karbonat, Phosphat und Sulfat, Strontium zu erkennen, muss man die letzteren mit konzentrierter Salzsäure betupfen und dann in die Flamme einführen. Wie unten gezeigt wird, zersetzen sich das Karbonat und Phosphat durch die konzentrierte Salzsäure zu Chlorid um, welches flüchtig ist und in deutlicher Weise die purpurrote Farbe zeigt. Auch das Sulfat wird, mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, bei der Flammentemperatur zum Teil in Chlorid verwandelt und lässt sich so gleichfalls erkennen. Zu erwähnen ist, dass bei gleichzeitigem Vorhandensein grosser Mengen von Calciumverbindungen die Farbe des Strontiums verdeckt wird. Dann lässt es sich nur mittelst des Spektralapparates nachweisen.

**Antwort.** Das Strontium <sup>1)</sup> bildet in metallischem Zustande eine schwach gelbliche <sup>2)</sup> [messinggelbe] Masse, welche das spezifische Gewicht 2,5 besitzt. An der Luft verliert es schnell seinen Glanz, da es infolge von Sauerstoffaufnahme in Oxyd übergeht und letzteres grauweiss gefärbt ist. Es ist dehnbar, so dass es sich zu Draht ausziehen lässt. An der Luft erhitzt, verbrennt es unter Ausstrahlung eines glänzenden Lichts zu Oxyd entsprechend der Gleichung:



Schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es das Wasser, wobei es gemäss der Gleichung:



unter Wasserstoffentwicklung in lösliches Strontiumhydroxyd verwandelt wird.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 741.

<sup>2)</sup> „ „ 742.

<sup>3)</sup> „ „ 743.

## 62). Ueber die Verbindungen des Strontiums mit Sauerstoff, die Strontiumoxyde.

**Frage 194.** Was ist über die Verbindungen des Strontiums mit Sauerstoff hinsichtlich ihrer Darstellung und Eigenschaften zu bemerken?

**Erkl. 744.** Nach dem verschiedenen chemischen Verhalten der beiden Strontiumoxyde bezeichnet man dieselben zuweilen als basisches Oxyd (Strontiummonoxyd) und indifferentes Oxyd (Strontiumdioxyd). Das Monoxyd besitzt nämlich, wie die entsprechende Baryumverbindung, besonders in Berührung mit Wasser, stark basische Eigenschaften, welche dem Dioxyd gänzlich fehlen.

**Erkl. 745.** Das Strontiumoxyd = SrO wird auch einfach nur „Strontian“ oder „Strontianerde“ genannt.

**Erkl. 746.** Werden grössere Mengen von salpetersaurem Strontium behufs Ueberführung in Strontian erhitzt, so hinterbleibt nach *Brügelmann* das Oxyd in kristallisierter Form und zwar als eine aus Würfeln bestehende Masse. Das Gleiche findet auch beim salpetersauren Calcium statt.

**Erkl. 747.** Das Strontiumoxyd vereinigt sich mit Wasser noch energischer als das Calciumoxyd, was daraus hervorgeht, dass die im ersten Falle eintretende Temperaturerhöhung grösser als diejenige ist, welche bei der Verbindung des Calciumoxyds mit Wasser (beim sog. Löschen des Kalkes) stattfindet.

**Erkl. 748.** Darin liegt ein charakteristischer Unterschied zwischen dem Strontiumoxyd und Baryumoxyd, dass letzteres beim Erwärmen leicht Sauerstoff aufnimmt und in Superoxyd übergeht, während das Strontiumoxyd beim Erhitzen sich nicht verändert.

**Erkl. 749.** Auch das Calciumoxyd nimmt beim Glühen an der Luft keinen Sauerstoff mehr auf.

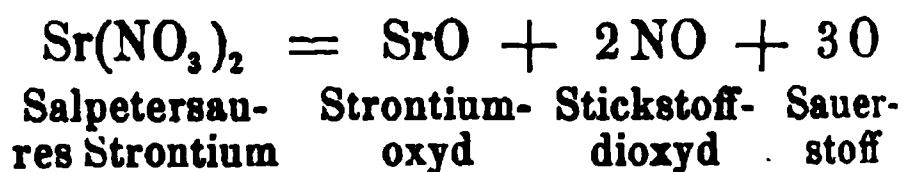
**Antwort.** Das Strontium vermag mit Sauerstoff sich zu zwei verschiedenen Verbindungen<sup>1)</sup> zu vereinigen:

a). Strontiummonoxyd = SrO,

b). Strontiumsuperoxyd = SrO<sub>2</sub>.

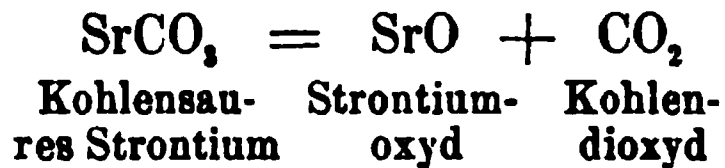
1). Das **Strontiummonoxyd**<sup>2)</sup> = SrO wird, wie die analoge Baryumverbindung, dargestellt:

a). durch Erhitzen<sup>3)</sup> von salpetersaurem Strontium bis zur starken Rotglut:

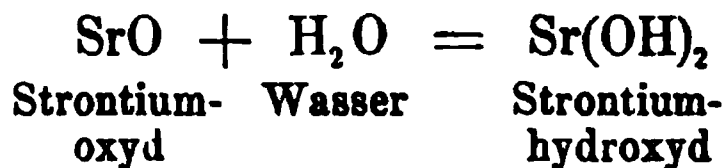


und

b). durch anhaltendes Glühen von kohlen-  
saurem Strontium:



Das Strontiummonoxyd bildet eine poröse, grauweisse Masse vom spezifischen Gewichte 4,0. Dasselbe schmeckt alkalisch, wirkt kaum giftig und vereinigt sich mit Wasser<sup>4)</sup> unter starker Erwärmung zu Strontiumhydroxyd gemäss der Gleichung:



Beim Glühen an der Luft bleibt es unverändert<sup>5)</sup>, indem es keinen Sauerstoff mehr aufzunehmen vermag.

2). Das **Strontiumdi-** oder **-superoxyd** = SrO<sub>2</sub>, welches sich nicht durch Glühen von Strontiumoxyd<sup>6)</sup> darstellen lässt, bildet sich in einfacher Weise, wenn einer

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 744.

<sup>2)</sup> „ „ 745.

<sup>3)</sup> „ „ 746.

<sup>4)</sup> „ „ 747.

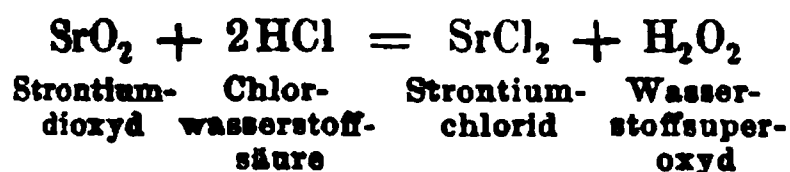
<sup>5)</sup> „ „ 748.

<sup>6)</sup> „ „ 749.

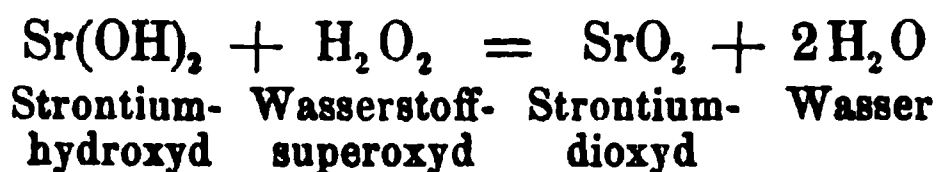


**Erkl. 750.** Es ist zu beachten, dass ebenfalls das Baryumsuperoxyd mit 8 Molekulen Wasser kristallisiert und da, wie später gezeigt wird, das Calciumsuperoxyd den gleichen Wassergehalt besitzt, so zeigt sich auch hierin die nahe Verwandtschaft der drei Elemente: Baryum, Strontium und Calcium.

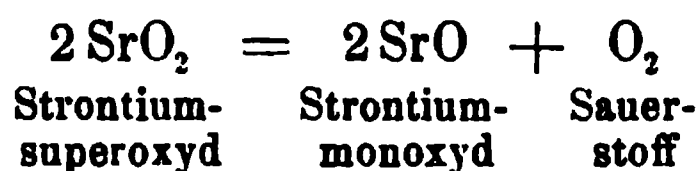
**Erkl. 751.** Von Chlorwasserstoffsäure wird das Strontiumsuperoxyd in Strontiumchlorid übergeführt, neben welchem Wasserstoffsuperoxyd entsteht. Die Umsetzung entspricht der Gleichung:



wässrigen Lösung von Strontiumhydroxyd Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt wird:



Dasselbe scheidet sich in Form von glänzenden Schuppen ab, welche wasserhaltig sind und die Zusammensetzung <sup>1)</sup>:  $\text{SrO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  besitzen. In Wasser ist es leicht löslich. Bei 100° verliert es sein Kristallwasser und zerfällt in ein schneeweisses Pulver, welches bereits bei beginnender Rotglut sich zersetzt:



Wie das Baryumsuperoxyd wird es von verdünnten Säuren unter Entwicklung von Wasserstoffsuperoxyd gelöst, neben welchem das Strontiumsalz der betreffenden Säure <sup>2)</sup> entsteht.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 750.

<sup>2)</sup> „ „ 751.

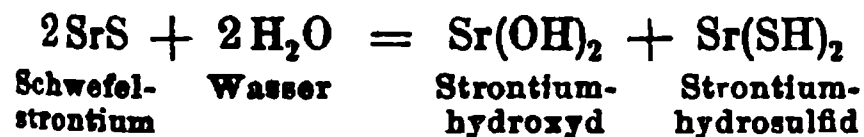
## 63). Ueber die Verbindung des Strontiums mit Wasserstoff und Sauerstoff.

### Ueber das Strontiumhydroxyd im allgemeinen.

**Frage 195.** Was ist über das Strontiumoxydhydrat anzuführen?

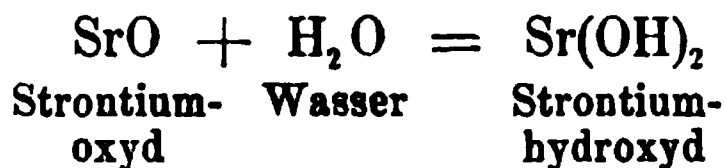
**Erkl. 752.** Für das Strontiumhydroxyd existieren noch folgende Bezeichnungen: Strontiumhydrat, Strontianhydrat und Aetzstrontian; latein. = Strontium oxydatum causticum, Strontiana caustica; englisch = Caustic strontia; französisch = Strontiane caustique.

**Erkl. 753.** Auch durch Erhitzen von Strontiummonosulfid mit Wasser entsteht Strontiumhydroxyd gemäss der Gleichung:



**Antwort.** Das Strontiumhydroxyd <sup>1)</sup> oder Strontiumoxydhydrat =  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  wird in analoger Weise dargestellt <sup>2)</sup> wie das Baryumhydrat. Es lässt sich also gewinnen:

1). aus dem Strontiumoxyd, welches sich mit Wasser äusserst lebhaft zu Strontiumhydroxyd umsetzt:



2). aus konzentrierten, wässrigen Lösungen von Strontiumsalzen mittelst Kali- oder Natronlauge <sup>3)</sup> im Sinne der Gleichung:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 752.

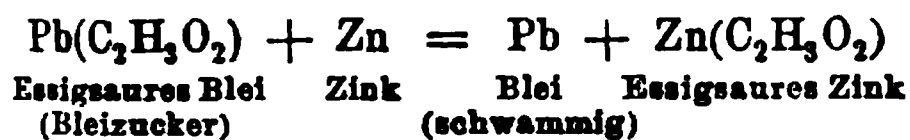
<sup>2)</sup> „ „ 753.

<sup>3)</sup> „ „ 754.

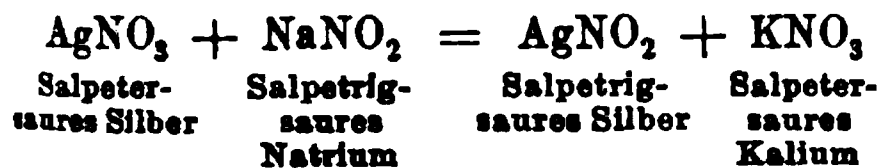


**Erkl. 757.** Durch Erhitzen von salpetersaurem Strontium lässt sich nur schwer salpetrigsaures Salz gewinnen. Ganz reines Nitrit kann nur mittelst des salpetrigsauren Silbers erhalten werden.

**Erkl. 758.** Das zu Reduktionen benutzte feinverteilte (schwammige) Blei wird durch Eintragen von Zink in eine verdünnte Bleizuckerlösung dargestellt. Unter Bleizucker versteht man neutrales essigsaures Blei =  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . Aus diesem wird in Lösungen durch Zink das Blei verdrängt, indem sich essigsaures Zink bildet, während das Blei, falls eine verdünnte Bleizuckerlösung benutzt wurde, als lockeres, schwammiges Pulver ausfällt. Die hierbei stattfindende Reaktion lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



**Erkl. 759.** Salpetrigsaures Silber wird durch Vermischen mässig konzentrierter, lauwarmer Lösungen von salpetersaurem Silber und salpetrigsaurem Natrium erhalten. Es entsteht hierbei gemäss der Gleichung:



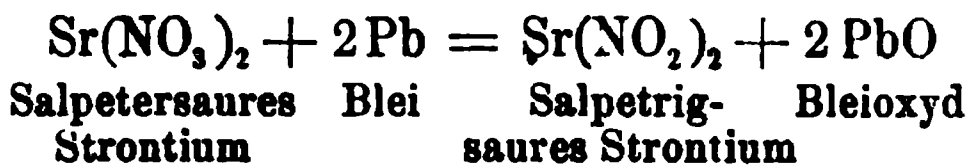
und scheidet sich als weisse, käsige Masse ab, welche beim Trocknen (durch Erhitzen auf dem Wasserbade) grau wird.

**Erkl. 760.** Bei der Darstellung des Strontiumnitrits aus Chlorstrontium und salpetrigsaurem Silber filtriert man nach beendiger Umsetzung vom Chlorsilber ab und gewinnt durch Eindampfen des Filtrats sofort völlig reines salpetrigsaures Strontium.

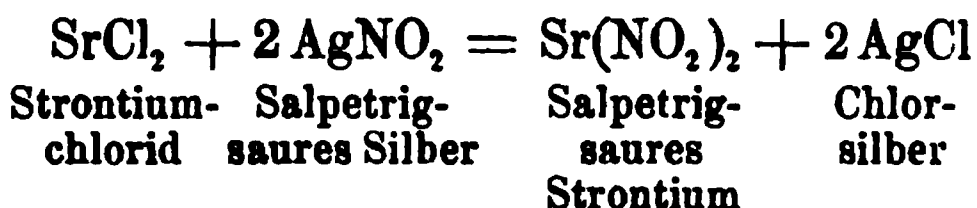
**Erkl. 761.** Die nebenstehenden für das Strontiumnitrit angegebenen Reaktionen gelten allgemein für alle in Wasser löslichen Strontiumverbindungen, also auch für das bereits oben erwähnte Strontiumhydroxyd.

**Erkl. 762. Ueber das Distrontiumphosphat**  
vergl. Antw. auf Frage 203.

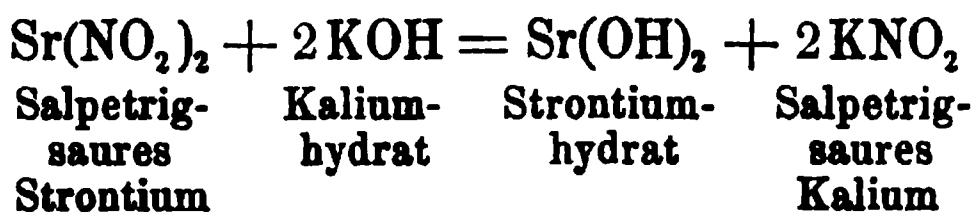
a). durch Reduktion von salpetersaurem Strontium<sup>1)</sup> mittelst feinverteilten Bleis<sup>2)</sup> entsprechend der Gleichung:



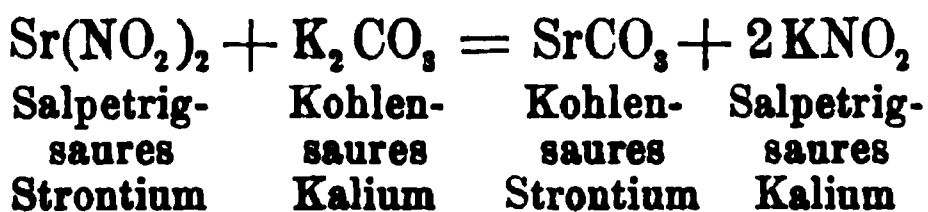
b). durch Umsetzung zwischen heiss gesättigten Lösungen von Strontiumchlorid und salpetrigsaurem Silber <sup>3)</sup>, welche im Sinne folgender Gleichung aufeinander reagieren <sup>4)</sup>):



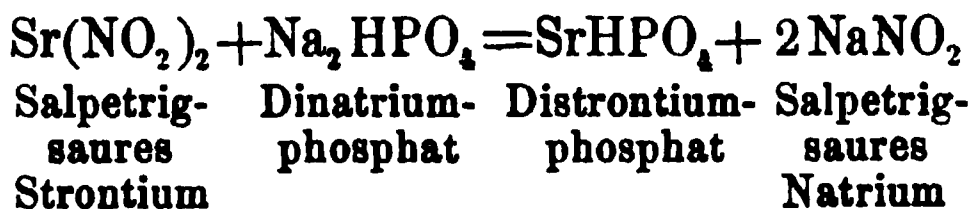
Das Strontiumnitrit löst sich leicht in Wasser und kristallisiert aus demselben in feinen Nadeln. Es zeigt eine Zahl von Reaktionen<sup>6)</sup>, welche für alle in Wasser löslichen Strontiumverbindungen charakteristisch sind. So wird es in konzentrierter, wässriger Lösung von Kali- und Natronlauge (nicht von Salmiakgeist) in Form des Hydrats gefällt:



**und von kohlensauren Alkalien selbst aus verdünnten Lösungen als schwerlösliches Karbonat abgeschieden:**



Ferner erzeugt in seinen wässrigen Lösungen Dinatriumphosphat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) einen Niederschlag von Distrontiumphosphat<sup>6)</sup>:



**und Schwefelsäure oder Lösungen schwe-**

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 757.

2) „ „ 758.

3) " " 759.

4) " " 760.

5) " " 761.

6) " " 762.

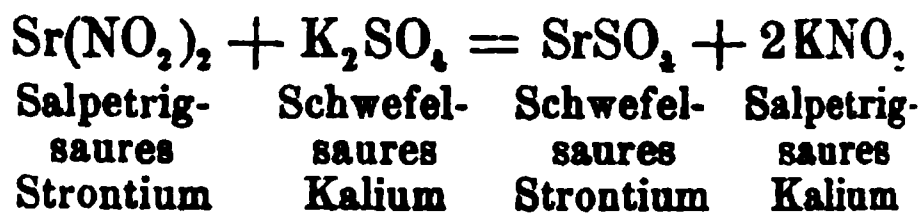
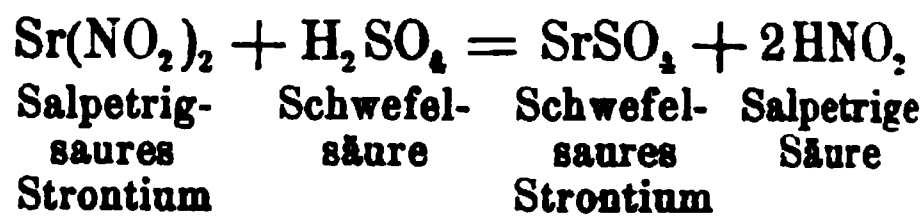
**Erkl. 763.** Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder von wässrigen Lösungen schwefelsaurer Salze entsteht in verdünnten Lösungen, und wenn viel freie Säure vorhanden ist, der Niederschlag von Strontiumsulfat erst nach längerem Stehenlassen, während die gleichen Reagentien (verdünnte Schwefelsäure und Lösungen von schwefelsauren Salzen) aus Baryumsalzlösungen stets sofort Baryumsulfat abscheiden.

**Erkl. 764.** Das Strontiumnitrat oder der Strontiumsalpeter =  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  wird lateinisch = Strontium nitricum, Strontiana nitrica; englisch = Nitrate of strontia; französisch = Nitrate oder Azotate de strontiane genannt.

**Erkl. 765.** Aus einer heiss gesättigten Lösung scheidet sich das salpetersaure Strontium bei niedriger Temperatur mit 4 Molekullen Wasser aus.

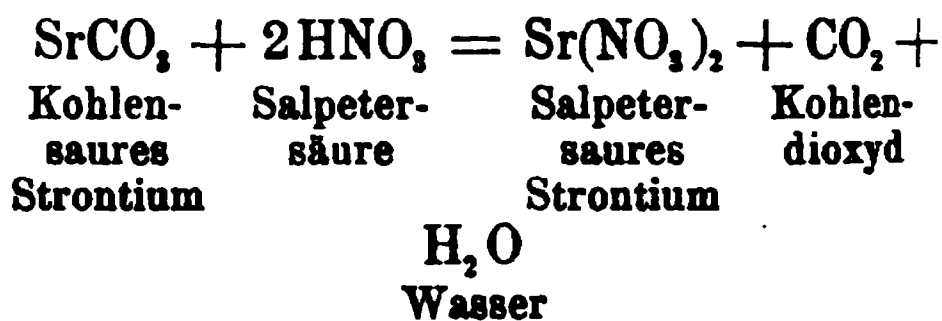
**Erkl. 766.** Nach Angaben in der Litteratur soll sich ein schönes Rotfeuer durch Vermischen von 4 Teilen scharf getrocknetem Strontiumnitrat, 1 Teil chlorsaurem Kali und 1 Teil Schellack oder aus 18 Teilen trockenem salpetersaurem Strontium,  $1\frac{1}{2}$  Teilen chlorsaurem Kali, 1 Teil Calomel (Quecksilberchlorür =  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), 6 Teilen Schwefel und  $\frac{1}{2}$  Teil Kienruss gewinnen lassen. Die dazu verwandten Bestandteile müssen fein gepulvert und gut gemischt werden. — Gefahrlose sogen. Theater- oder Zimmerflammen stellt man aber am besten in der Weise dar, dass man 1 Teil Schellack auf gelindem Feuer schmilzt, dann das Gefäss vom Feuer nimmt und rasch folgende, vorher auf dem Feuer scharf getrocknete, fein gepulverte und noch heisse Substanzen: zu Rotfeuer 5 Teile Strontiumnitrat, zu Grünfeuer 5 Teile Baryumnitrat, zu Gelbfeuer 4 Teile Natriumnitrat einrührt oder einknetet und nach dem Erkalten die Masse dann pulverisiert; bei etwaigem Entzünden der Masse wird die Flamme durch einfaches Zudecken des Gefässes erstickt. Zum Gebrauch schüttet man das so erhaltene Pulver lose auf 5 cm breite, mit 1 cm hohem Rande versehene Blechrinnen und entzündet es hierauf an einer Stelle.

felsaurer Salze <sup>1)</sup> schwerlösliches Strontiumsulfat:

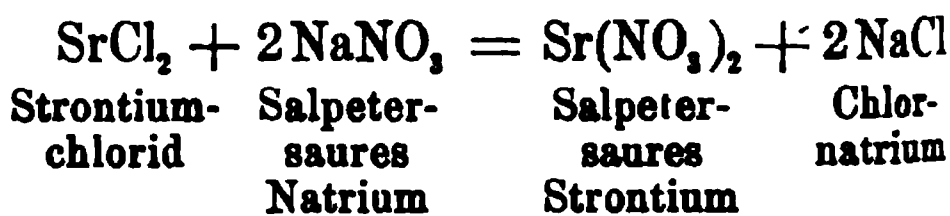


2). Das salpetersaure Strontium <sup>2)</sup> oder Strontiumnitrat =  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  lässt sich in gleicher Weise gewinnen, wie das salpetersaure Baryum. Demnach entsteht es unter anderem:

a). bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf in Wasser suspendiertes Strontiumkarbonat:



b). durch Umsetzung zwischen Strontiumchlorid und salpetersaurem Natrium:



Es scheidet sich beim Eindampfen in wasserfreien Oktaedern <sup>3)</sup> aus, welche in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind. Mit brennbaren Körpern gemischt, verleiht es deren Flamme ein intensiv karminrotes Licht und findet aus diesem Grunde vielfache Anwendung in der Feuerwerkerei zur Erzeugung von Buntfeuern <sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 763.

<sup>2)</sup> „ „ 764.

<sup>3)</sup> „ „ 765.

<sup>4)</sup> „ „ 766.

## 65). Ueber die Verbindung des Strontiums mit Kohlenstoff und Sauerstoff.

**Frage 197.** Was ist von kohlen-saurem Strontium hinsichtlich seiner Darstellung und seiner Eigenschaften bemerkenswert?

**Antwort.** Von den Strontiumkarbonaten ist nur das gesättigte kohlen-saure

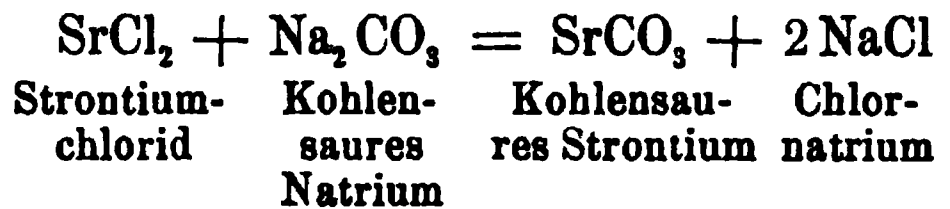
**Erkl. 767.** Natürlich kommt das kohlen-saure Strontium unter dem Namen „Strontianit“ meistens faserige, gelbgrüne Masse neben Baryum-karbonat vor, hauptsächlich in Schottland bei Strontian, bei Hamm in Westfalen, im Harz bei Klausthal u. s. w. Die Mengen desselben, welche hier gefunden werden, sind jedoch stets gering.

**Erkl. 768.** Das künstliche, durch Ausfällen erhaltene schwefelsaure Strontium wird von kohlensauren Alkalien bereits in der Kälte, wenn auch langsam (etwa nach 12stündigem Stehen-lassen), in Karbonat übergeführt. Beim Kochen findet diese Umwandlung fast momentan statt. Dagegen lässt sich das natürliche schwefelsaure Strontium nur durch Kochen mit Natriumkarbo-natlösung in kohlensaures Strontium umwandeln.

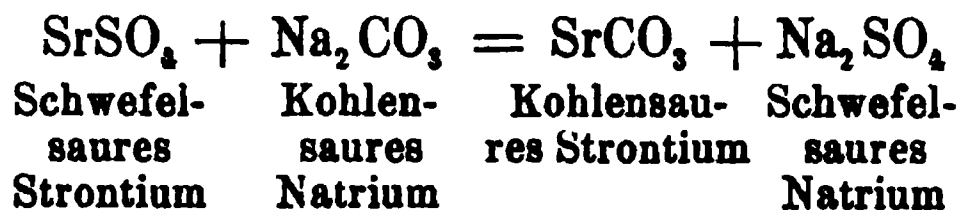
**Erkl. 769.** Auch in Lösungen von Salmiak und von verschiedenen Ammonsalzen ist das kohlensaure Strontium ziemlich leicht löslich.

**Erkl. 770.** Von Interesse ist die Thatsache, dass das Strontiumoxyd (der Strontian) beim Erhitzen in einer Kohlendioxydatmosphäre auf circa 550° energisch letzteres Gas absorbiert, wobei sich das Oxyd dermassen erhitzt, dass die Temperatur um etwa 1000° steigt.

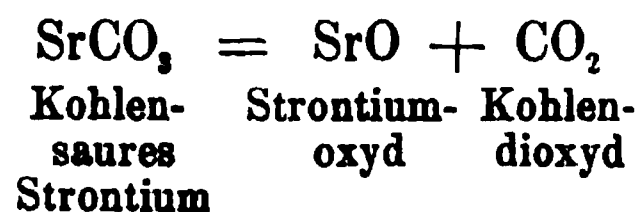
**Strontium**<sup>1)</sup> oder Strontiumkarbonat =  $\text{SrCO}_3$  bekannt. Dasselbe wird er-halten durch Einwirkung von kohlen-saurem Alkali auf wässrige Lösungen der Strontiumsalze:



oder durch Kochen von schwefelsaurem Strontium mit Sodalösung<sup>2)</sup>, wobei fol-gende Umwandlung stattfindet:



Es bildet ein weisses, amorphes Pulver, welches in reinem Wasser nur wenig, etwas leichter in kohlendioxydhaltigem Wasser<sup>3)</sup> löslich ist. Von Säuren wird es unter Kohlendioxydentwicklung zer-setzt und in das Salz der angewandten Säure übergeführt. Bei anhaltendem Glühen wird es unter Abspaltung von Kohlendioxyd in Strontiumoxyd<sup>4)</sup> [Stron-tian] verwandelt:



- 
- <sup>1)</sup> Siehe Erkl. 767.  
<sup>2)</sup> „ „ 768.  
<sup>3)</sup> „ „ 769.  
<sup>4)</sup> „ „ 770.

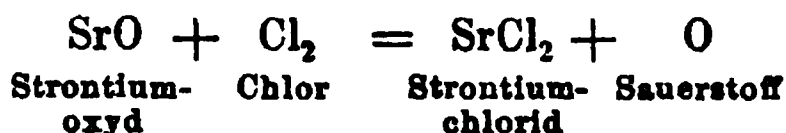
## 66). Ueber die Verbindungen des Strontiums mit den Halogenen, über die Haloidsalze des Strontiums.

**Frage 198.** Was ist von den Halogen-verbindungen des Strontiums anzuführen?

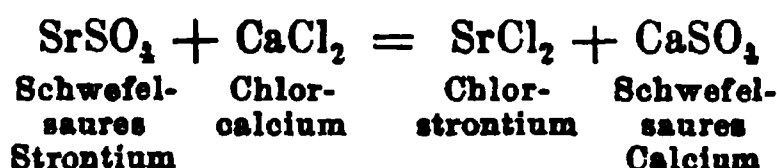
**Antwort.** Wie beim Baryum existie-ren auch folgende 4 Haloidsalze des Strontiums:

- 1). Chlorstrontium =  $\text{SrCl}_2$ ,
- 2). Bromstrontium =  $\text{SrBr}_2$ ,
- 3). Jodstrontium =  $\text{SrJ}_2$ ,
- 4). Fluorstrontium =  $\text{SrFl}_2$ .

**Erkl. 771.** Durch Glühen von Strontiumoxyd in einem Chlorstrome kann ebenfalls Strontiumchlorid gewonnen werden. Letzteres bildet sich nach der Gleichung:



Ferner lässt es sich durch Zusammenschmelzen von Strontiumsulfat mit wasserfreiem Chlorcalcium darstellen. Es entsteht hierbei im Sinne der folgenden Gleichung:

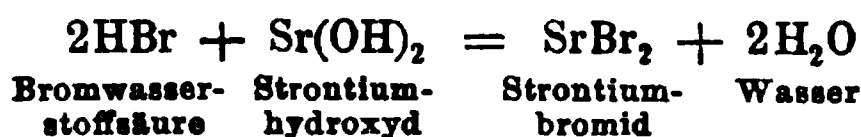


und geht bei der Behandlung der Schmelze mit nicht zu viel heissem Wasser in Lösung, während das schwefelsaure Calcium (der Gips) infolge seiner Schwerlöslichkeit zurückbleibt.

**Erkl. 772.** 100 Teile Wasser von 20° lösen 54 Teile, 100 Teile siedendes Wasser 102 Teile des wasserfreien Strontiumchlorids.

**Erkl. 773.** Wegen seiner Löslichkeit in wässrigem Alkohol unterscheidet sich das Strontiumchlorid von dem Baryumchlorid, welchem es sonst völlig ähnlich ist. In absolutem Alkohol ist das Chlorstrontium dagegen fast unlöslich.

**Erkl. 774.** Selbstverständlich lässt sich das Bromstrontium auch durch Neutralisieren von wässriger Bromwasserstoffsäure mittelst Strontianwassers erhalten. Die hierbei stattfindende Umsetzung entspricht der Gleichung:



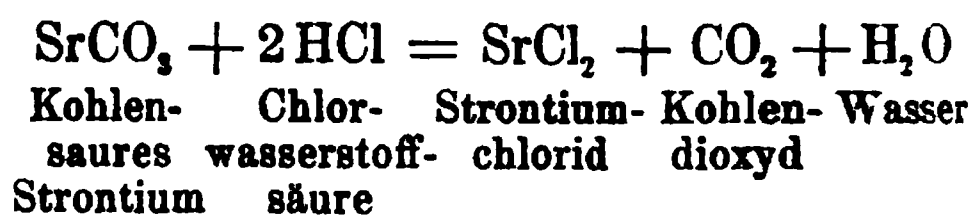
Durch Eindampfen der so erhaltenen Lösung lässt sich das Bromid isolieren.

**Erkl. 775.** Da auch das bromsaure Strontium in Wasser leicht löslich ist, eine Trennung desselben vom Strontiumbromid deshalb sehr erschwert wird, so dampft man die durch Behandeln von Strontianwasser mit Brom erhaltene Flüssigkeit bis zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand zum Glühen; hierbei wird auch das bromsaure Salz in Bromid verwandelt gemäss der Gleichung:

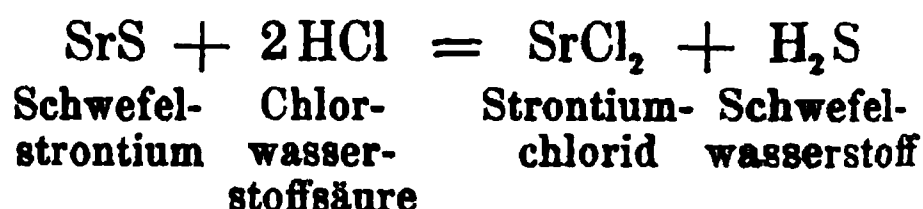


1). Das **Chlorstrontium** oder Strontiumchlorid =  $\text{SrCl}_2$  wird erhalten<sup>1)</sup>:

a). durch Auflösen von Strontiumkarbonat in verdünnter Salzsäure:



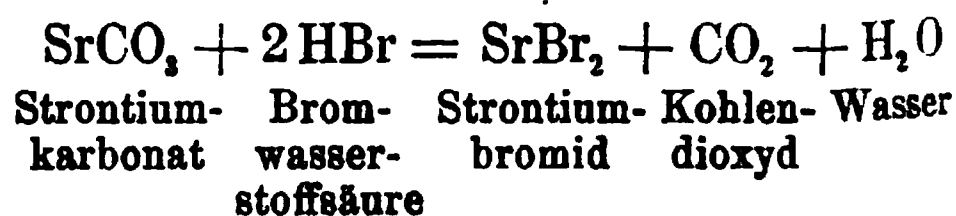
b). bei der Einwirkung von Salzsäure auf Schwefelstrontium entsprechend der Gleichung:



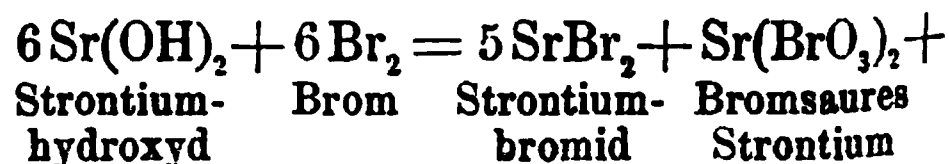
Dasselbe kristallisiert aus Wasser in langen, sechsseitigen, wasserhaltigen Nadeln, welche an der Luft beständig sind und die Zusammensetzung:  $\text{SrCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  besitzen. Bei 100° entweicht das Kristallwasser, und das wasserfreie Salz bleibt als eine glasartige, durchsichtige Masse zurück, welche erst bei hoher Temperatur schmilzt. In Wasser<sup>2)</sup> und wässrigem Alkohol<sup>3)</sup> ist es leicht löslich. Im übrigen zeigt es alle die Reaktionen, welche für lösliche Strontiumsalze charakteristisch sind.

2). Das **Bromstrontium** oder Strontiumbromid =  $\text{SrBr}_2$  lässt sich wie das analoge Baryumsalz gewinnen<sup>4)</sup>:

a). durch Auflösen von Strontiumkarbonat in verdünnter Bromwasserstoffsäure:



b). bei der Einwirkung von Brom<sup>5)</sup> auf Strontiumhydroxydlösung gemäss der Gleichung:



6 H<sub>2</sub>O  
Wasser

- <sup>1)</sup> Siehe Erkl. 771.  
<sup>2)</sup> „ „ 772.  
<sup>3)</sup> „ „ 773.  
<sup>4)</sup> „ „ 774.  
<sup>5)</sup> „ „ 775.



**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

**Bemerkt sei hier nur:**

- 1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.**
- 2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.**
- 3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.**
- 4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem Abonnementspreise von 25 Pfg. pro Heft**
- 5). Die Reihenfolge der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.**
- 6). Das Werk enthält Alles, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.**
- 7). Das Werk ist ein praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch für Lehrer und Examinatoren, das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch für Fachleute und Techniker jeder Art.**
- 8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.**

---

**Das vollständige**

## **Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte**

**kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.**

---

**Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.**



# Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —  
mit  
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten  
erläutert durch  
**viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,**  
aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur Forthilfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung  
der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

## Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von W. Steffen, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Zweiter Band.

Fortsetzung von Heft 913. — Seite 241—256. Mit 1 Figur.

Inhalt:

Ueber die Verbind. d. Strontiums mit den Halogenen. — Ueber die Verbind. des Strontiums mit den Halogenen u. Sauerstoff, über die Strontiumsalze der Halogenoxydsäuren. — Ueber die Verbind. des Strontiums mit Schwefel, die sog. Sulphide des Strontiums. — Ueber die Verbind. des Strontiums mit Schwefel u. Wasserstoff. — Ueber das Strontiumsulfhydrat. — Ueber die Verbind. des Strontiums mit Schwefel u. Sauerstoff, über die schwefel-sauren Salze des Strontiums. — Ueber die Strontiumsalze der Phosphorsäuren, die Strontiumphosphate. — Ueber die arsen-, antimon- u. borsäuren Strontiumsalze. — Ueber das Calcium. — Ueber die Darstellung u. die Eigenschaften des Calciums. — Ueber die Verbind. des Calciums mit Sauerstoff. — Ueber die Verbind. des Calciums mit Wasserstoff und Sauerstoff. — Ueber das Calciumhydroxyd.

Stuttgart 1891.

Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann  
durch jede Buchhandlung bezogen werden

**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

# PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25  $\mathfrak{S}$  pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglich gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen etc.

Die Schüler, Studirenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teils der mathematischen Disciplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit übrig bleibt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehalten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapital lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

**Stuttgart.**

**Die Verlagshandlung.**

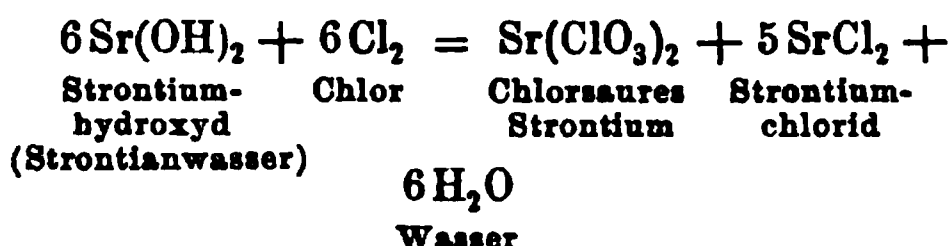


## 67). Ueber die Verbindungen des Strontiums mit den Halogenen und Sauerstoff, über die Strontiumsalze der Halogenoxysäuren.

**Frage 199.** Was ist von den Strontiumsalzen der Halogenoxysäuren bemerkenswert?

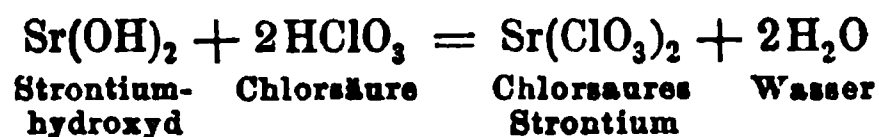
**Erkl. 779.** Unterchlorigsaures sowie chlorigsaures Strontium sind bis jetzt noch nicht in reiner Form isoliert worden.

**Erkl. 780.** Auch durch Einwirkung von Chlor auf Strontianlösungen bei gelinder Erwärmung entsteht das Chlorat gemäss der Gleichung:



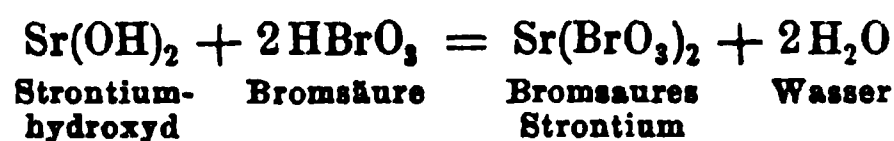
Dasselbe lässt sich aber von dem gleichzeitig entstandenen Strontiumchlorid nicht trennen, da beide gleiche Löslichkeit in Wasser besitzen.

Aus diesem Grunde muss man entweder das Karbonat mittelst Chlorsäure zersetzen oder das Strontiumhydroxyd (Strontianwasser) mit Chlorsäure neutralisieren. Im letzteren Falle wird das Chlorat nach folgender Gleichung gebildet:



**Erkl. 781.** In kristallisierter Form ist auch das wasserhaltige chlorsaure Strontium von der Zusammensetzung:  $\text{Sr(ClO}_3)_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$  bekannt.

**Erkl. 782.** Gleichfalls entsteht das bromsaure Strontium beim Neutralisieren von Strontianwasser mit wässriger Bromsäure gemäss der Gleichung:



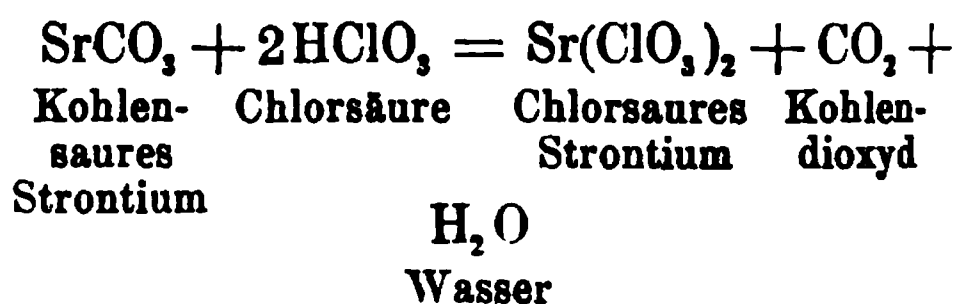
**Antwort.** Von den Strontiumsalzen der Halogenoxysäuren<sup>1)</sup> sind nur die folgenden erwähnenswert:

a). Chlorsaures Strontium =  $\text{Sr(ClO}_3)_2$ ,

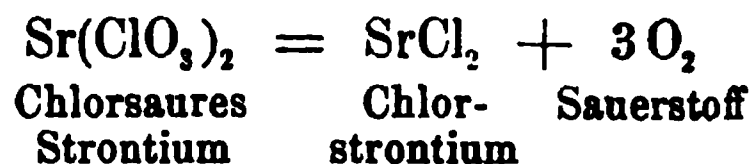
b). Bromsaures Strontium =  $\text{Sr(BrO}_3)_2$ ,

c). Jodsaures Strontium =  $\text{Sr(JO}_3)_2$ .

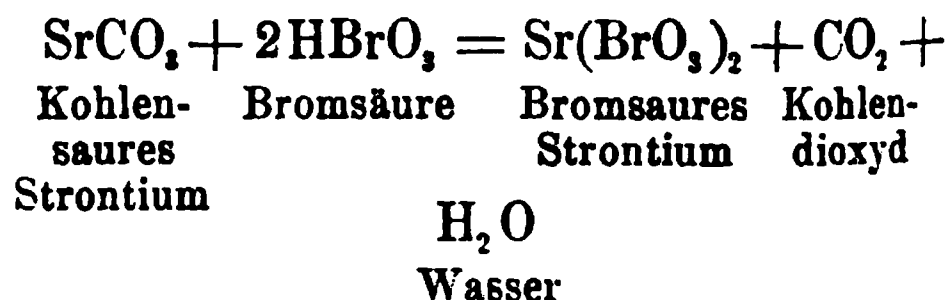
1). Das **chlorsaure Strontium** oder Strontiumchlorat =  $\text{Sr(ClO}_3)_2$  lässt sich am einfachsten durch Auflösen von pulverisiertem kohlensaurem Strontium in Chlorsäure gewinnen<sup>2)</sup>. Seine Bildung entspricht der Gleichung:



Es kristallisiert aus konzentrierten Lösungen in wasserfreien<sup>3)</sup>, rhombischen Kristallen, zerfliesst an der Luft und ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich. Beim Erhitzen über 400° schmilzt es, indem es unter Sauerstoffverlust in Chlorstrontium zerfällt gemäss der Gleichung:



2). Das **bromsaure Strontium** oder Strontiumbromat =  $\text{Sr(BrO}_3)_2$  bildet<sup>4)</sup> sich analog dem Chlorate beim Eintragen von Strontiumkarbonat in wässrige Bromsäure entsprechend der Gleichung:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 779.

<sup>2)</sup> „ „ 780.

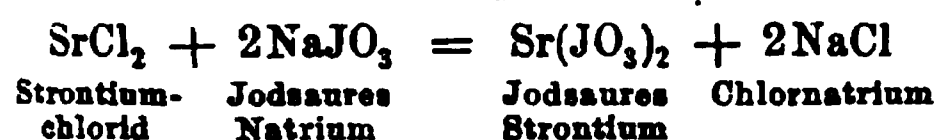
<sup>3)</sup> „ „ 781.

<sup>4)</sup> „ „ 782.



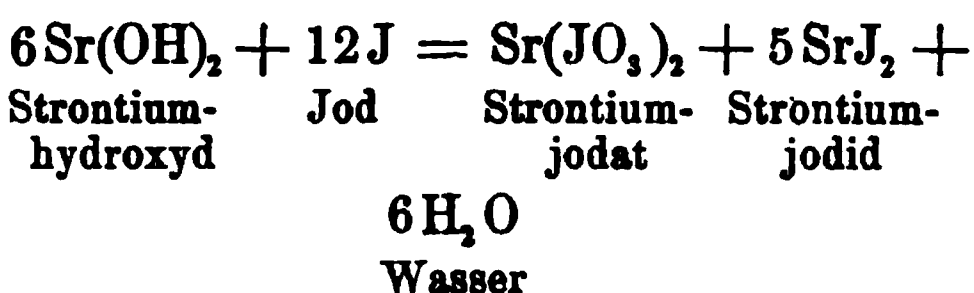
**Erkl. 783.** Die Methode, jodsaures Strontium durch Eintragen von Jod in Strontianwasser darzustellen, ist deshalb sehr bequem, weil das Strontiumjodat infolge seiner Schwerlöslichkeit sich sofort abscheidet.

Von anderen Darstellungsweisen dieses Salzes sei noch diejenige erwähnt, welche auf der wechselseitigen Umsetzung zwischen Strontiumchlorid und jodsaurem Natrium beruht und der folgenden Gleichung entspricht:



und scheidet sich beim Eindampfen der obigen filtrierten Lösung in monoklinen Nadeln aus, welche wasserhaltig sind und die Zusammensetzung:  $\text{Sr}(\text{BrO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$  besitzen. Es ist in Wasser leicht löslich und geht bei  $120^\circ$  in wasserfreies Salz über.

3). Das jodsaure Strontium oder Strontiumjodat =  $\text{Sr}(\text{JO}_3)_2$  wird in glatter Weise durch Einwirkung von Jod auf eine wässrige Strontiumhydratlösung <sup>1)</sup> erhalten, wobei es nach der Gleichung:



neben leicht löslichem Strontiumjodid entsteht.

Es ist in Wasser sehr schwer löslich und scheidet sich daher bei obiger Reaktion direkt aus. Aus heissem Wasser kristallisiert es als wasserhaltiges Salz von der Zusammensetzung:  $\text{Sr}(\text{JO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ , aus kalten Lösungen dagegen als flockige Masse von der Formel:  $\text{Sr}(\text{JO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 783.

## 68). Ueber die Verbindungen des Strontiums mit Schwefel, die sog. Sulfide des Strontiums.

**Frage 200.** Was ist über die Strontiumsulfide anzuführen?

**Erkl. 784.** Die Schwefelverbindungen des Strontiums sind im allgemeinen denen des Bariums analog und werden auch nach den gleichen Methoden gewonnen.

**Erkl. 785.** Beim Glühen von Strontiumsulfat mit Kohle oder kohlenstoffhaltigen organischen Substanzen bildet sich das sog. rohe oder technische Einfachschwefelstrontium. Dasselbe ist meist durch unveränderte Kohle verunreinigt

**Antwort.** Genauer untersucht sind die folgenden Schwefelverbindungen <sup>1)</sup>:

- a). Einfachschwefelstrontium =  $\text{SrS}$ ,
- b). Vierfachschwefelstrontium =  $\text{SrS}_4$ .

1). Das Einfachschwefelstrontium oder Strontiummonosulfid =  $\text{SrS}$  kann gewonnen werden:

- a). durch anhaltendes starkes Glühen von Strontiumsulfat <sup>2)</sup> mit Kohle oder

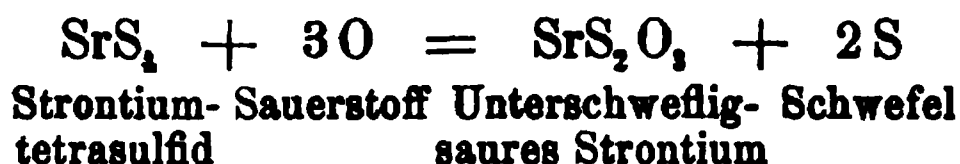
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 784.

<sup>2)</sup> „ „ 785.



Temperatur) als zähe, rotgefärbte, sirupöse Masse aus, welche in der Kälte (bei 8° etwa) kristallinisch wird und eine gelbere Farbe annimmt. Beider Zusammensetzung ist  $\text{SrS}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, zerfliesst beim Stehen an der Luft äusserst schnell und geht in wässriger Lösung bei Berührung mit der atmosphärischen Luft unter Schwefelabscheidung in unterschwefligsaures Salz über:



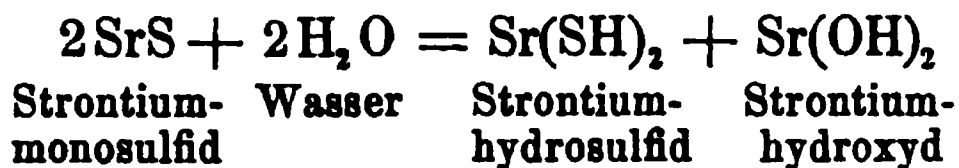
## 69). Ueber die Verbindung des Strontiums mit Schwefel und Wasserstoff.

### Ueber das Strontiumsulfhydrat.

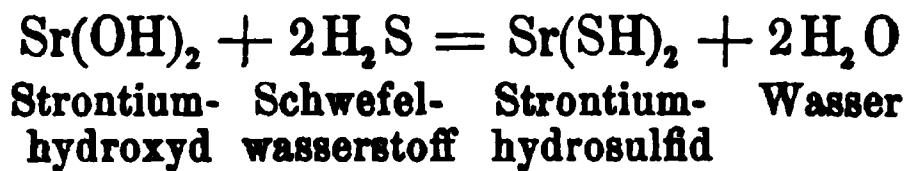
**Frage 201.** Was ist von dem Strontiumsulfhydrat zu bemerken?

**Antwort.** Das Strontiumsulfhydrat oder Strontiumhydrosulfid <sup>1)</sup> =  $\text{Sr}(\text{SH})_2$ , entsteht in wässriger Lösung:

1). durch kurzes Erhitzen von Strontiummonosulfid mit wenig Wasser <sup>2)</sup> entsprechend der Gleichung:



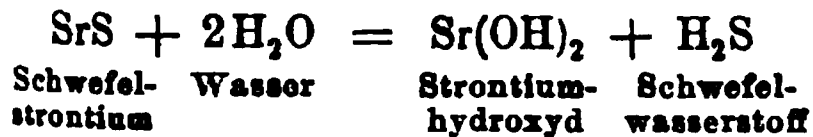
2). beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in wässrige Strontiumhydratlösung nach der Gleichung:



Es kristallisiert aus seiner wässrigen Lösung, wenn diese im Vakuum neben Schwefelsäure verdunstet wird, in wasserhaltigen, gestreiften Prismen, welche schon beim gelinden Erhitzen ihr Kristallwasser verlieren und unter Schwefelwasserstoffabgabe in Monosulfid verwandelt werden gemäss der Gleichung:

**Erkl. 789.** Für das Strontiumsulfhydrat wird auch noch die Bezeichnung „Strontiumthiohydrat“ gebraucht.

**Erkl. 790.** Wird das Strontiumsulfid anhaltend und mit vielem Wasser erhitzt, so verwandelt es sich vollständig unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in Strontiumhydroxyd um gemäss der Gleichung:

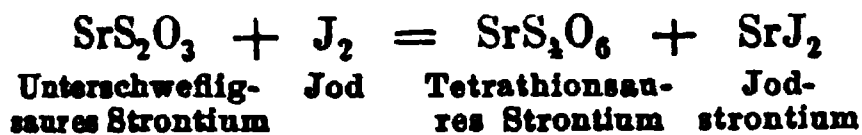


<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 789.

<sup>2)</sup> „ „ 790.

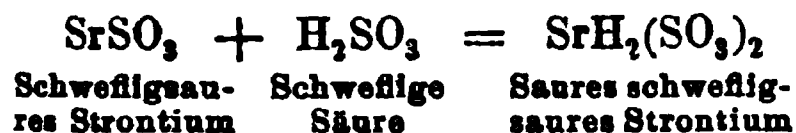


das mit wenig Wasser zu einem Brei angerührte unterschweifligsaure Salz =  $\text{SrS}_2\text{O}_6$  bereiten. Letzteres wird hierdurch glatt in tetrathionsaures Salz übergeführt:

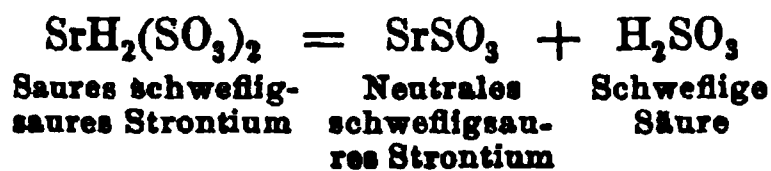


Beim langsamen Verdunsten seiner wässerigen Lösungen scheidet es sich (unter teilweiser Zersetzung) in dünnen Nadeln aus, welche die Zusammensetzung:  $\text{SrS}_4\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$  besitzen.

**Erkl. 793.** In wässriger schwefliger Säure ist das Strontiumsulfid ebenfalls sehr leicht löslich; vielleicht geht es hierbei in saures Salz über entsprechend der Gleichung:



Bislang konnte zwar das saure Sulfid als solches in fester Form nicht isoliert werden, weil es in mässig konzentrierter Lösung bereits wieder in neutrales Salz und schweflige Säure zerfällt, wie es der folgenden Gleichung entspricht:



**Erkl. 794.** Der Coelestin ( $\text{SrSO}_4$ ) hat seinen Namen von der himmelblauen (coelestis, im Lateinischen = himmlisch) Farbe erhalten, welche gewisse Arten dieses Minerals, so namentlich die von Dornburg bei Jena, besitzen. Er findet sich ferner neben dem Karbonat bei Strontian in Schottland, ebenfalls am Montmartre bei Paris und zwar hier neben Calciumsulfat (Gips).

**Erkl. 795.** Zum Auflösen von 1 Teil Strontiumsulfat sind bei gewöhnlicher Temperatur 6895 Teile und bei  $100^\circ$  sogar 9638 Teile Wasser nötig.

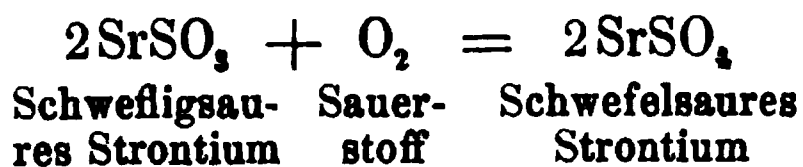
**Erkl. 796.** Auch das natürliche Strontiumsulfat wird durch Kochen mit einer Lösung von kohlen-saurem Alkali in Karbonat übergeführt.

**Erkl. 797.** Behandelt man das neutrale schwefelsaure Strontium mit konzentrierter Schwefelsäure, so verwandelt es sich in saures Salz nach folgender Gleichung:



Es sei hier erwähnt, dass derartige saure Salze nicht als lockere Vereinigungen von neutralem Salz und Säure, also im vorliegenden Falle als  $\text{SrSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  aufzufassen sind, vielmehr sind dieselben als Salze zu betrachten, welche, wie aus nachfolgendem Schema ersichtlich:

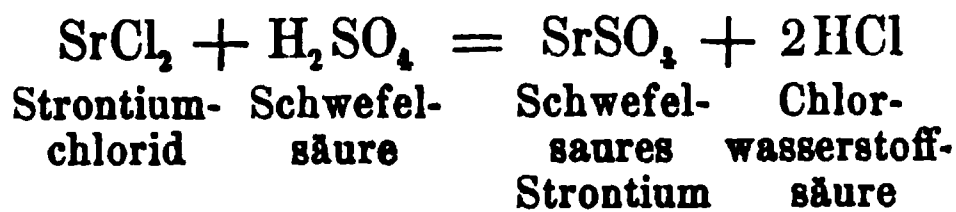
Sauerstoffaufnahme in schwefelsaures Salz über gemäss der Gleichung:



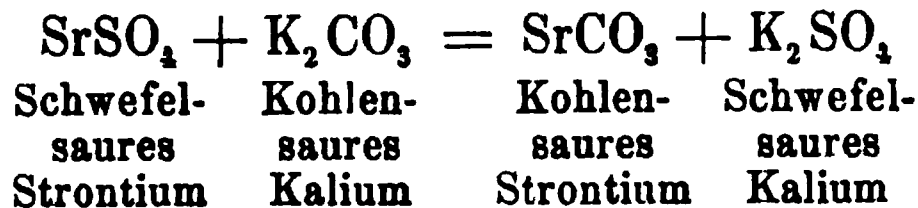
Durch Erhitzen wird es in ein Gemisch von Strontiummonosulfid und Strontiumsulfat übergeführt, deren Bildung im Sinne der folgenden Gleichung verläuft:



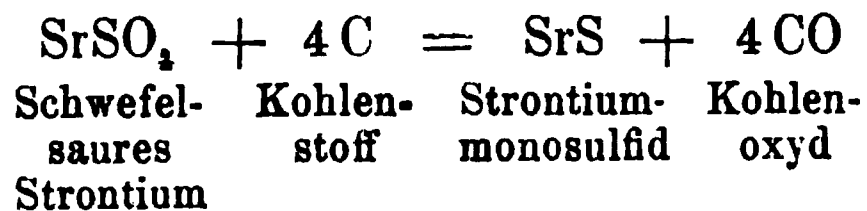
2). Das schwefelsaure Strontium oder Strontiumsulfat =  $\text{SrSO}_4$ , welches in der Natur als Coelestin <sup>1)</sup> vorkommt, wird im allgemeinen durch Ausfällen von Strontiumsalzlösungen mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen; so bildet es sich z. B. auf Zusatz von Schwefelsäure zu einer wässerigen Strontiumchloridlösung gemäss der Gleichung:



Dasselbe bildet ein weisses Pulver, welches in reinem Wasser nur wenig löslich <sup>2)</sup> ist. Durch Lösungen von kohlen-saurem Alkali <sup>3)</sup> wird es langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Kochen in kohlen-saures Salz entsprechend der Gleichung:



übergeführt <sup>4)</sup>. Beim Glühen mit Kohle oder kohlenstoffhaltigen Substanzen wird es zu Strontiumsulfid reduziert gemäss der Gleichung:



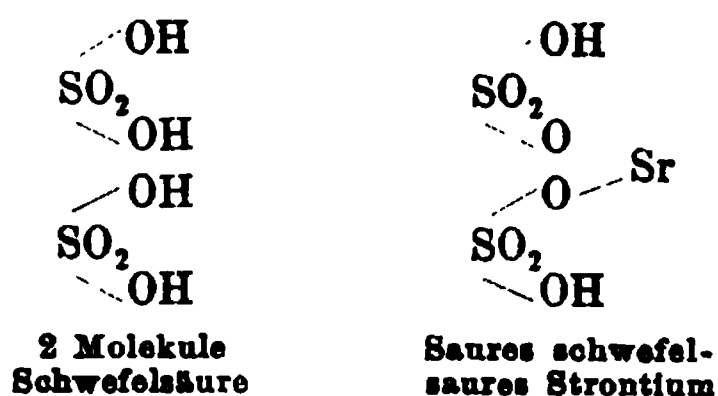
3). Das unterschweifligsaure Strontium oder Strontiumthiosulfat =  $\text{SrS}_2\text{O}_3$

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 794.

<sup>2)</sup> „ „ 795.

<sup>3)</sup> „ „ 796.

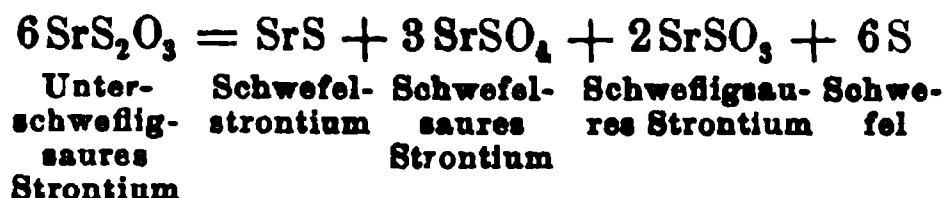
<sup>4)</sup> „ „ 797.



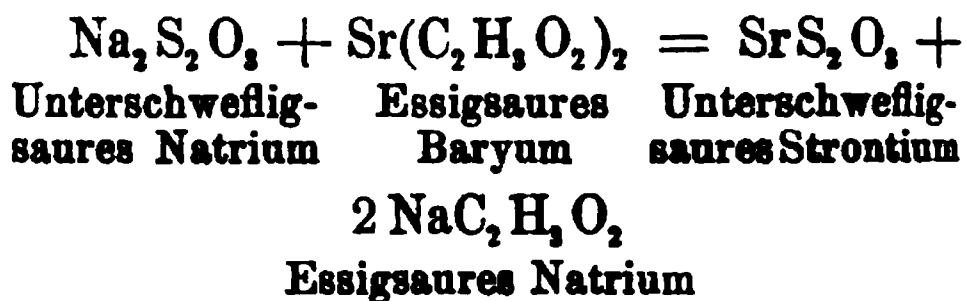
aus 2 Molekülen Säure in der Weise entstanden sind, dass darin 2 Wasserstoffatome, und zwar aus jedem Säuremolekül eins, durch das zweiwertige Element Strontium ersetzt sind.

**Erkl. 798.** 100 Teile Wasser lösen bei 13° etwa 15 Teile des kristallisierten Salzes.

**Erkl. 799.** Die Zersetzung des unterschwefligsauren Strontiums beim Erhitzen verläuft im Sinne folgender Gleichung:



wird wie das Baryumsalz durch Wechselzersetzung zwischen Natriumthiosulfat und essigsaurem Strontium entsprechend der Gleichung:



erhalten.

Es kristallisiert beim Eindampfen der wässrigen Lösung in grossen, glänzenden, rhombischen Kristallen von der Zusammensetzung:  $\text{SrS}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$ . In Wasser ist es leicht <sup>1)</sup>, in Alkohol schwer löslich. An der Luft verwittert es unter Verlust seines Kristallwassers. Beim Erhitzen des wasserfreien Salzes findet totale Zersetzung <sup>2)</sup> statt, indem Monosulfid, Sulfat und Sulfit neben Schwefel gebildet werden.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 798.

<sup>2)</sup> „ „ 799.

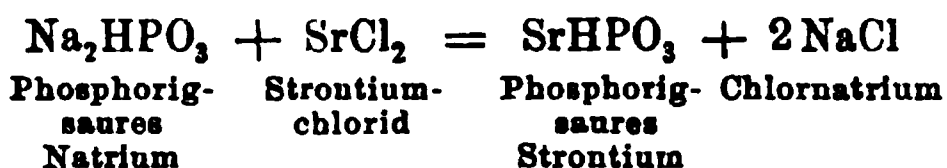
## 71). Ueber die Strontiumsalze der Phosphorsäuren, die Strontiumphosphate.

**Frage 203.** Was ist von den phosphorsauren Salzen des Strontiums zu bemerken?

**Erkl. 800.** Von geringerer Wichtigkeit sind die folgenden phosphorsauren Strontiumsalze:

- a). Das phosphorigsaure Strontium  
=  $\text{SrHPO}_3$ ,
- b). das unterphosphorigsaure Strontium  
=  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ .

1). Das phosphorigsaure Strontium oder Strontiumphosphit =  $\text{SrHPO}_3$  entsteht beim Vermischen der wässrigen Lösungen von phosphorigsaurem Natrium und Chlorstrontium gemäss der Gleichung:

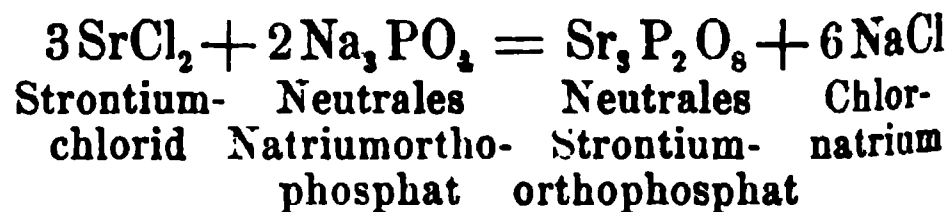


Es scheidet sich als ein schwer löslicher, kristallinischer Niederschlag aus, welcher stets

**Antwort.** Genauer untersucht sind folgende phosphorsauren Strontiumsalze <sup>1)</sup>:

- a). Neutrales orthophosphorsaures Strontium =  $\text{Sr}_3\text{P}_2\text{O}_8$ ,
- b). Einfachsaures orthophosphorsaures Strontium =  $\text{SrHPO}_4$ ,
- c). Zweifachsaures orthophosphorsaures Strontium =  $\text{SrH}_2\text{P}_2\text{O}_8$ .

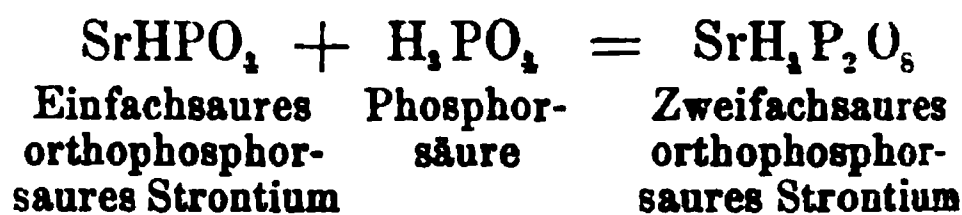
1). Das neutrale orthophosphorsaure Strontium oder Strontiumorthophosphat =  $\text{Sr}_3\text{P}_2\text{O}_8$  bildet sich bei der Einwirkung von Strontiumchlorid auf neutrales Natriumorthophosphat in wässriger Lösung gemäss der Gleichung:



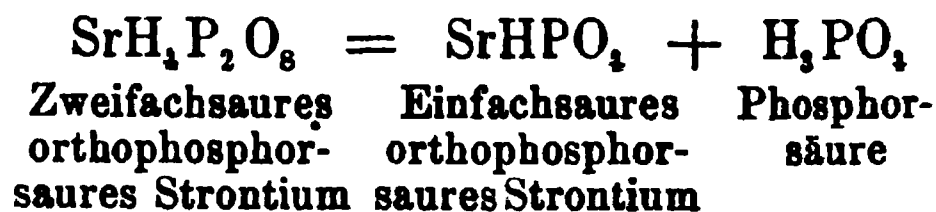
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 800.







Es bildet eine kristallinische, in Wasser leicht lösliche Masse, welche beim Stehen langsam, beim Erhitzen schneller in einfachsaures Salz übergeht gemäss der Gleichung:



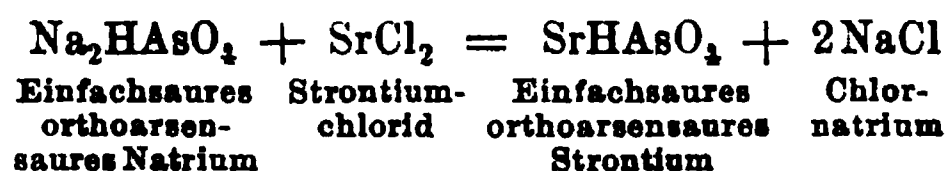
## 72). Ueber die arsen-, antimon- und borsauen Strontiumsalze.

**Frage 204.** Was ist von den Strontiumsalzen der Arsen-, Antimon- und Borsäuren anzuführen?

**Antwort.** Von den im allgemeinen nicht eingehender untersuchten arsen-, antimon- und borsauen Strontiumsalzen seien die folgenden kurz besprochen:

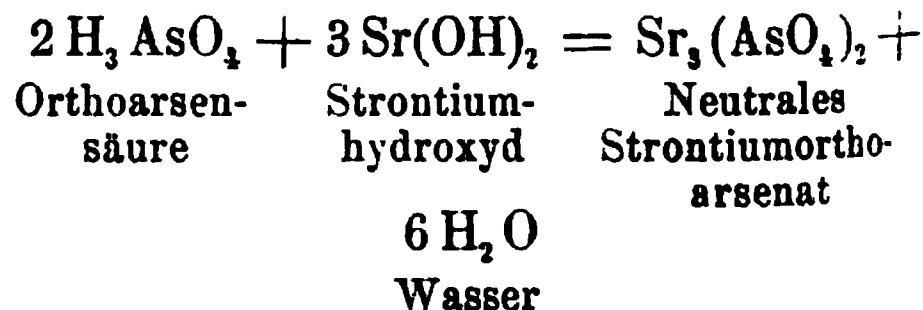
- a). Neutrales orthoarsensaures Strontium . . . =  $\text{Sr}_3(\text{AsO}_4)_2$ ,
- b). Metaantimonsaures Strontium . . . =  $\text{Sr}(\text{SbO}_3)_2$ ,
- c). Neutrales metaborsaures Strontium . . . =  $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$ .

**Erkl. 801.** Das einfachsaure orthoarsensaure Strontium, welches beim Vermischen der wässerigen Lösungen von einfachsaurem orthoarsensaurem Natrium und Strontiumchlorid gemäss der Gleichung:



erhalten wird, bildet ein körniges Kristallpulver von folgender Zusammensetzung:  $2\text{SrHAsO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Dasselbe ist im übrigen nicht weiter untersucht.

1). Das neutrale orthoarsensaure Strontium oder Strontiumarsenat <sup>1)</sup> =  $\text{Sr}_3(\text{AsO}_4)_2$  entsteht beim Neutralisieren von wässriger Orthoarsensäure mittelst überschüssiger Strontiumhydratlösung gemäss der Gleichung:



Es wird als weisses, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver erhalten.

2). Das antimonsaure Strontium =  $\text{Sr}(\text{SbO}_3)_2$  wird auf Zusatz von Chlor-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 801.

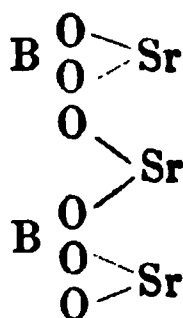
**Erkl. 802.** Zu erwähnen ist, dass beim Zusammenschmelzen von Strontian mit Borsäureanhydrid auch die folgenden polyborsauren Verbindungen:



und



entstehen. Von diesen ist die Substanz  $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$  als Derivat der Orthoborsäure zu betrachten und zwar aus 2 Molekulan Orthoborsäure durch Ersatz der sämtlichen 6 Wasserstoffatome durch 3 Strontiumatome entstanden zu denken, wie es nachfolgendem Schema entspricht:



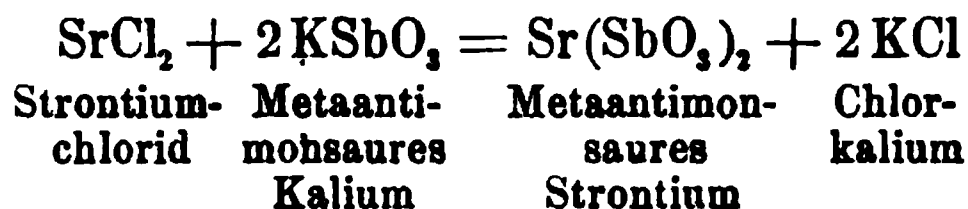
2 Molekulan Orthoborsäure

Tristrontiumdiorthoborat

Das Produkt  $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$  ist dagegen das Strontiumsalz, eine Säure, welche durch Austritt von 8 Molekulan Wasser aus 6 Molekulan Orthoborsäure sich bildet und dementsprechend die Formel:  $6\text{B}(\text{OH})_3 - 8\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$  besitzt.

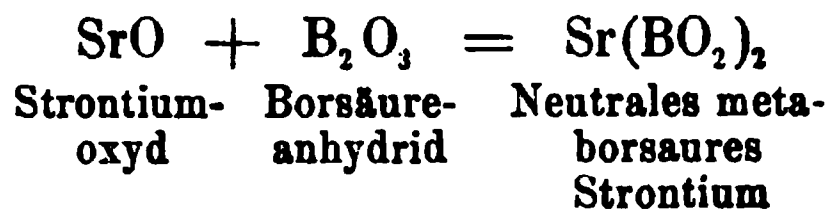
**Erkl. 803.** Kieselsaure Strontiumsalze sind nicht bekannt.

Strontiumlösung zu einer Lösung von antimonsaurem Kalium erhalten gemäss der Gleichung:



Es scheidet sich in Form eines flockigen Niederschlags aus, welcher langsam kristallinisch wird und die Zusammensetzung:  $\text{Sr}(\text{SbO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  besitzt.

3). Das neutrale metaborsaure Strontium oder Strontiummetaborat  $= \text{Sr}(\text{BO}_2)_2$  bildet sich neben anderen borsauren Strontiumsalzen <sup>1)</sup> beim Zusammenschmelzen von Strontiumoxyd (Strontian) mit Borsäureanhydrid gemäss der Gleichung:



Dasselbe kristallisiert in glatten, säulenförmigen Kristallen und ist in Wasser unlöslich.

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 802 und 803.

### III. Ueber das Calcium.

Symbol = Ca. Atomgewicht = 40. Zweiwertig.

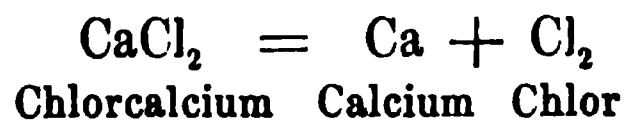
#### 1). Ueber die Darstellung des Calciums im allgemeinen.

**Frage 205.** Wie wird Calcium in metallischem Zustande gewonnen?

**Erkl. 804.** Das Calcium gehört zu denjenigen Elementen, welche in der Natur am häufigsten vorkommen. Während es wegen seiner Unbeständigkeit an der Luft niemals als Metall in der Natur angetroffen wird, nehmen seine Salze in hervorragendem Masse an der Bildung unserer Erdkruste teil. Zu denselben gehören hauptsächlich das kohlen-saure Salz ( $\text{CaCO}_3$ ), aus welchem die sehr verbreiteten Mineralien bzw. Gesteine: Kalkspat, Arragonit, Marmor, Kreide, Kalkstein bestehen, das schwefelsaure Salz ( $\text{CaSO}_4$ ), welches unter der Bezeichnung Gips und Anhydrit ebenfalls sehr häufig vorkommt, ferner verschiedene phosphorsauren Salze, unter denen besonders der Apatit und Phosphorit, beide von der Zu-

**Antwort.** Metallisches Calcium <sup>1)</sup> wird

1). am praktischsten durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlorcalcium dargestellt. Letzteres wird durch den elektrischen Strom gemäss der Gleichung:



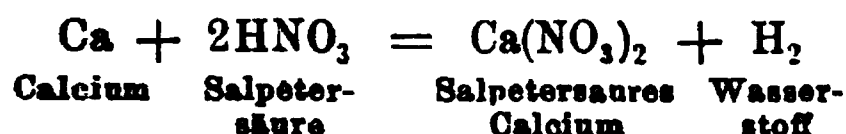
in seine Bestandteile Calcium und Chlor zerlegt. Ausserdem lässt es sich gewinnen:

2). durch anhaltendes Glühen von wasserfreiem Jodcalcium mit Natrium in

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 804.



**Erkl. 809.** Während das metallische Calcium z. B. von verdünnter Salpetersäure mit grosser Heftigkeit, meist unter Feuererscheinung, zu salpetersaurem Salz entsprechend der Gleichung:



gelöst wird, wird es von konzentrierter rauchender Salpetersäure gar nicht angegriffen.

Mit gewissen Elementen: Chlor, Brom, Jod, Schwefel und Phosphor vereinigt es sich bei höherer Temperatur unter Feuererscheinung, wobei es in Chlor-, Brom-, Jod-, Schwefel- bzw. Phosphorcalcium übergeführt wird. In verdünnten Säuren<sup>1)</sup> löst es sich äusserst stürmisch unter Wasserstoffentwicklung.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 809.

## 73). Ueber die Verbindungen des Calciums mit Sauerstoff.

**Frage 207.** Was ist über die Calciumoxyde besonders hinsichtlich ihrer Gewinnung und Eigenschaften zu bemerken?

**Erkl. 810.** Für das Calciummonoxyd sind noch folgende Bezeichnungen: Calciumoxyd, gebrannter Kalk, Aetzkalk, Kalk, Kalkerde gebräuchlich. — In fremden Sprachen heisst das Calciumoxyd: lateinisch = Calcium oxydatum causticum, Calcaria caustica, Calcaria usta; englisch = Lime, Quicklime; französ. = Chaux, Chaux vive, Terre calcaire, Oxyde de calcium; dänisch und holländ. = Kalk; arabisch = Ahuk, Ghir; chinesisches = Lō-chen-ché; portugiesisch und spanisch = Cal; italien. = Calce; indisch = Chunna; persisch = Nooreh; polnisch = Wapno; russisch = Genafā izvest; schwedisch = Oslæckt kalk; im Tamil = Chunamdoo; türkisch = Kiretsch.

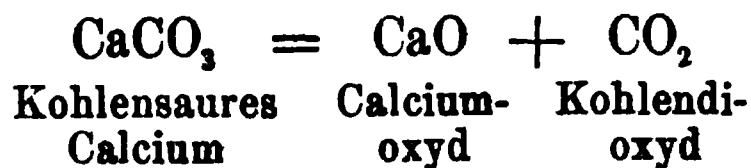
**Erkl. 811.** Zu erwähnen ist das Verhalten des Calciumkarbonats beim Glühen. Nur dann lässt es sich nämlich vollständig in Oxyd verwandeln, wenn das frei gewordene Kohlendioxyd weggeschafft wird, wie es z. B. beim Erhitzen im Luftstrome der Fall ist. Durch Glühen in einer Atmosphäre von reinem Kohlendioxyd kann dagegen das kohlen-saure Calcium nur äusserst schwierig und stets nur spurenweise, ja nach einigen Untersuchungen überhaupt nicht, in Oxyd übergeführt werden.

**Erkl. 812.** Wegen der äusserst vielseitigen Anwendung des mit Wasser gelöschten Kalkes geschieht die Darstellung des Calciumoxyds im Grossen. Zum Glühen oder Brennen des kohlen-sauren Calciums dienen besondere Oefen, sog. Kalköfen, deren Konstruktion für einen ununterbrochenen Betrieb berechnet ist. Als Material kommen nur die natürlich vorkommenden Arten

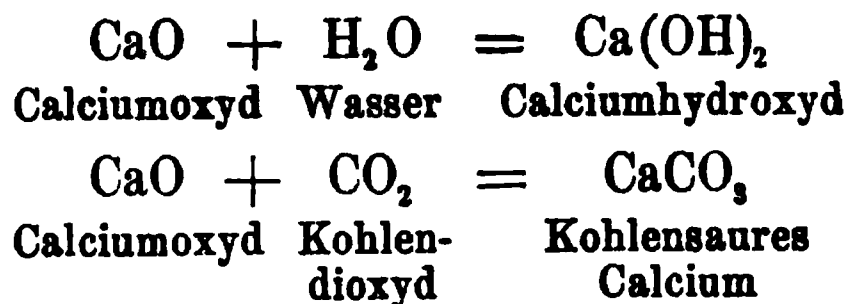
**Antwort.** Das Calcium vermag sich mit Sauerstoff zu folgenden zwei Verbindungen zu vereinigen:

- a).  $\text{CaO}$  = Calciummonoxyd,
- b).  $\text{CaO}_2$  = Calciumsuperoxyd.

1). Das Calciummonoxyd<sup>1)</sup> [ $\text{CaO}$ ] wird fast ausschliesslich durch Glühen<sup>2)</sup> [„Brennen“] von kohlen-saurem Calcium im Luftstrom gewonnen und entsteht<sup>3)</sup> hierbei gemäss der Gleichung:



In reiner Form bildet es eine weisse, amorphe, unschmelzbare, leicht zerreibliche Masse vom spezifischen Gewicht 3,1 bis 3,2. An der Luft zieht es Feuchtigkeit und Kohlendioxyd an und geht dabei gemäss den Gleichungen:



in Calciumhydroxyd und Calciumkarbonat über. Kristallisiert kann es auch erhalten werden und zwar durch Glühen grösserer Mengen von Calciumnitrat. Es entsteht hierbei im Sinne der Gleichung:

- <sup>1)</sup> Siehe Erkl. 810.
- <sup>2)</sup> „ „ 811.
- <sup>3)</sup> „ „ 812.

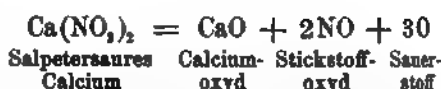
des kohlensauen Calciums, besonders die Kalksteine, in Frage. Dieselben werden in mittel-grosse Stücken zerschlagen und von oben in die Oefen gefüllt, welche im Längsdurchschnitt die in Fig. 11 angedeutete Form besitzen.

Das Heizmaterial, die Steinkohlen, liegen auf einem seitlichen Roste R. Die Flammen und heissen Verbrennungsgase durchstreichen das von oben nachgeschüttete Material, während der gebrannte Kalk in dem Masse, wie er entsteht, durch die der Rostfenerung gegenüberliegende seitliche Oeffnung O herausgezogen wird, indem so ein kontinuierlicher Betrieb ermöglicht ist. Oefen von solcher Konstruktion waren bis vor Kurzem ausschliesslich im Gebrauch, wiewohl sie den einen Uebelstand besitzen, dass ein völlig gleichmässig gebrannter Kalk nicht gewonnen wird. Zweckmässiger, aber weit komplizierter, sind die sog. Hoffmannschen Ringöfen, welche auch zum Brennen von Ziegeln, Thonwaaren, Cement u. s. w. benutzt werden können.

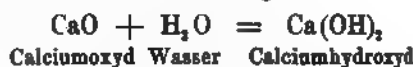
Figur 11.

**Erkl. 813.** Das nach dem Entdecker *Drummond* benannte *Drummondsche Kalklicht* wird gewöhnlich in der Weise erzeugt, dass in die Spitze einer Knallgasstichflamme ein zugeschärftes Stück Kreide eingeführt wird. Die beim Verbrennen der Mischung von Sauerstoff und Wasserstoff erzeugte sehr hohe Temperatur (Weissglut) zerlegt zunächst die Kreide unter Kohlendioxydentwicklung in Calciumoxyd, und dieses strahlt bei der Weissgluttemperatur ein hellstrahlendes, intensiv weisses, auf weite Entfernungen sichtbares Licht aus. (Siehe Bd. I Seite 99 Experiment 47.)

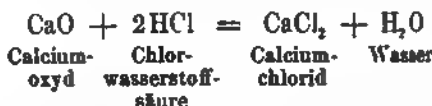
**Erkl. 814.** Gleich dem Strontiumdioxyd lässt sich auch das Calciumsuperoxyd nicht direkt aus dem Monoxyd durch Erhitzen an der Luft darstellen. Dagegen soll nach *Struve* beim Erhitzen von kohlensaurem Calcium in einer Sauer-



und bildet alsdann durchsichtige Würfel vom spezifischen Gewicht 3,25, welche der Feuchtigkeit sowie dem Kohlendioxyd gegenüber weit beständiger sind als das amorphe Produkt. Mit nicht zu vielem Wasser vereinigt sich das Calciumoxyd („der gebrannte Kalk“) unter lebhafter Selbsterwärmung, indem es in ein weisses, voluminöses Pulver von Calciumhydrat („gelöschtem Kalk“) zerfällt entsprechend der Gleichung:



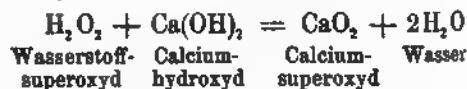
Von Säuren wird es unter Bildung von Salzen aufgelöst, z. B. löst es sich in Chlorwasserstoffsäure zu Calciumchlorid auf gemäss der Gleichung:



Beim Erhitzen mittelst des Knallgasgebläses glüht das Calciumoxyd unter Ausstrahlung eines intensiven, unerträglich blendenden, weissen Lichts [*Drummondsches Kalklicht*]).

Der gebrannte Kalk ist in der Technik eine äusserst wichtige Substanz; als solcher findet er jedoch weniger Anwendung, meistens wird er als sog. gelöschter Kalk benutzt.

2). Das Calciumdi- oder -superoxyd =  $\text{CaO}_2$  bildet<sup>2)</sup> sich beim Vermischen einer Wasserstoffsuperoxydlösung mit Kalkwasser<sup>3)</sup> im Sinne der folgenden Gleichung:



Es scheidet sich hierbei als schuppiges, wasserhaltiges, in Wasser ziemlich schwer lösliches Pulver aus von der Zusammensetzung:  $\text{CaO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  und gleicht völlig dem Strontiumsuperoxyd. Wie dieses gibt

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 813.

<sup>2)</sup> „ „ 814.

<sup>3)</sup> „ „ 815.

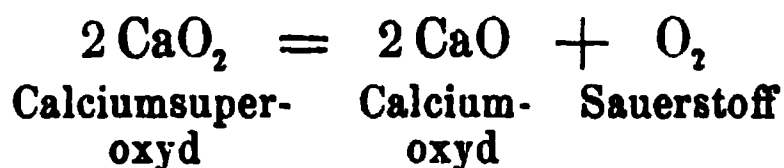


stoffatmosphäre bis zur Rotglut etwas Superoxyd entstehen. Von praktischer Bedeutung ist indessen allein die Gewinnung aus Wasserstoff-superoxyd mittelst Kalkwasser.

**Erkl. 815.** Unter Kalkwasser versteht man — analog dem Baryt- und Strontianwasser — eine wässerige Auflösung von Calciumoxydhydrat.

**Erkl. 816.** Baryumsuperoxyd verliert erst in heller Rotglut die Hälfte seines Sauerstoffs, indem es gleichzeitig schmilzt.

es bei 130° sein Wasser ab und geht in (wasserfreies) schneeweisses, amorphes Dioxyd über. Letzteres verwandelt sich bei beginnender Rotglut, ohne zu schmelzen<sup>1)</sup>, unter Verlust der Hälfte seines Sauerstoffs in Calciumoxyd gemäss der Gleichung:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 816.

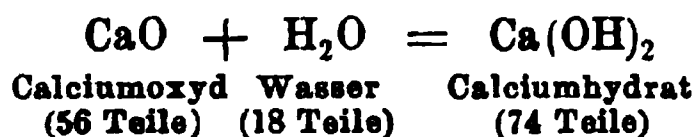
## 74). Ueber die Verbindung des Calciums mit Wasserstoff und Sauerstoff.

### Ueber das Calciumhydroxyd.

Formel =  $\text{Ca(OH)}_2$ . Molekulargewicht = 74.

**Frage 208.** Wie gewinnt man Calciumhydroxyd, welche Eigenschaften besitzt und welche Verwendung findet dasselbe?

**Erkl. 817.** Die Ueberführung des gebrannten Kalks in Calciumhydroxyd oder gelöschten Kalk wird gewöhnlich als „Löschen des Kalks“ bezeichnet. Dabei kommt es wesentlich auf die Menge des angewandten Wassers, sowie auf die Reinheit des gebrannten Kalks an. Nimmt man etwa halbsoviel Wasser als Kalk dem Gewicht nach, so erhält man fast reines körniges Calciumhydroxyd, weil das überschüssige Wasser infolge der die Reaktion begleitenden Selbsterwärmung verdampft. Entsprechend der Gleichung:

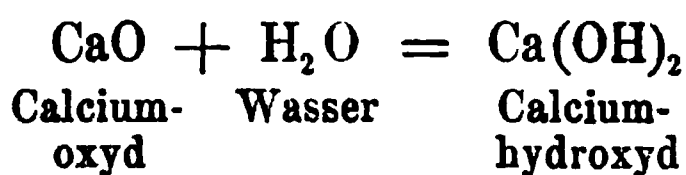


würde ja auf 1 Teil gebrannten Kalks nur  $\frac{1}{3}$  Teil Wasser erforderlich sein. Wird Aetzkalk mit der dreifachen Menge Wasser gelöscht, so gerät das Gemisch zunächst ins Sieden und erstarrt alsdann zu einem homogenen, weichen, zähen Brei, dem sog. Kalkbrei, in dem sich das feste Hydrat im Zustande feinsten Verteilung befindet. Der Kalkbrei liefert schliesslich beim Anrühren mit mehr Wasser eine weisse, milchige Flüssigkeit, die sog. Kalkmilch.

Die Reinheit des gebrannten Kalks spielt insofern eine wichtige Rolle, als mehr oder weniger verunreinigter Kalk, wie er z. B. durch Brennen solcher Kalksteine gewonnen wird, die Magnesium-, Eisen-, Thon- und Kieselsäureverbindungen enthalten, beim Löschen keine homogene zähe Masse liefert, weil die genannten

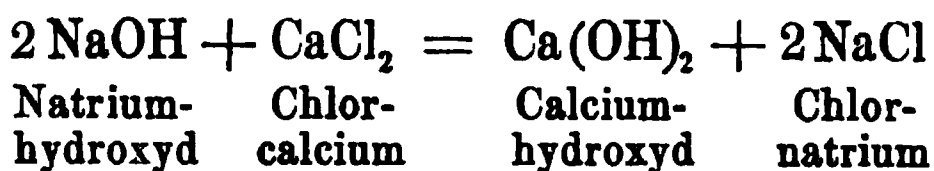
**Antwort.** Das Calciumhydroxyd, Calciumoxydhydrat oder der gelöschte Kalk =  $\text{Ca(OH)}_2$ , entsteht hauptsächlich nach folgenden zwei Methoden:

1). beim Uebergiessen von gebranntem Kalk mit seinem halben Gewicht Wasser, wobei ersterer unter starker Selbsterwärmung sich mit dem Wasser entsprechend der Gleichung:



zu Calciumhydroxyd vereinigt<sup>1)</sup>.

2). Auf Zusatz von Alkalien zu konzentrierten Calciumsalzlösungen; z. B. fällt Natriumhydrat aus einer konzentrierten Chlorcalciumlösung im Sinne der Gleichung:



alles Calcium als Hydrat aus, neben welchem sich Kochsalz bildet, das in Lösung bleibt.

Das Calciumhydroxyd bildet ein zartes, lockeres, weisses Pulver vom spezifischen

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 817.

Beimengungen auch nach dem Brennen und Löschen sich nicht mit Wasser vereinigen, vielmehr eine ungleichmässige Steifigkeit des Breies bedingen oder, wie es in der Praxis heisst, die Bildung eines „mageren“ gelöschten Kalks verursachen. Aus verhältnismässig reinen Kalksteinen wird dagegen ein völlig homogener, weicher, der sog. fette Kalkbrei erhalten.

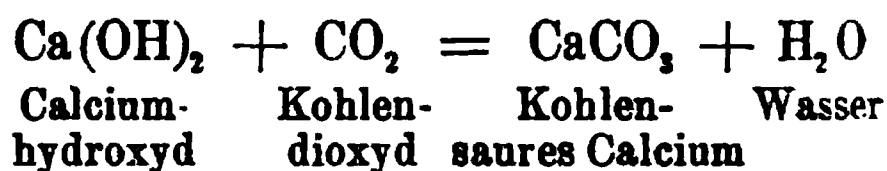
**Erkl. 818.** 100 Teile Wasser von 15° vermögen 0,13 Teile Calciumhydroxyd, aber nur 0,077 Teile bei Siedehitze aufzunehmen. In Lösungen einiger Salze, wie Kochsalz, Salmiak, Salpeter u. s. w. ist das Calciumhydroxyd viel leichter löslich als in reinem Wasser.

**Erkl. 819.** Das sog. Kalkwasser wird im allgemeinen durch Filtrieren von Kalkmilch gewonnen, wobei man in Flaschen filtriert, welche nach dem Füllen sofort sorgfältig verschlossen werden. Letzteres ist erforderlich, da die Kalkmilch beim Stehen an der Luft infolge von Aufnahme des Kohlendioxyds aus der Luft sich schnell mit einer Haut von kohlensaurem Calcium bedeckt. Wo andauernd grössere Mengen Kalkwasser gebraucht werden, ist es zweckmässig, folgendermassen zu verfahren: Man füllt ein geräumiges Gefäss mit Kalkmilch, verkorkt und lässt absitzen. Die über dem niederfallenden Kalkbrei stehende Flüssigkeit, welche Calciumhydroxyd gelöst enthält, giesst oder hebert man in eine besondere Flasche, welche sofort verkorkt wird. Ersetzt man nun das abgegossene oder abgeheberte Kalkwasser durch reines Wasser, so hat man nach dem Durchschütteln und Absitzenlassen wiederum gesättigtes Kalkwasser zur Verfügung.

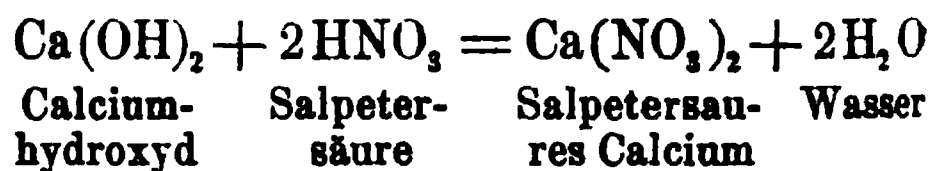
**Erkl. 820.** Das Calciumhydroxyd gehört zu jenen Substanzen, welche in heissem Wasser bedeutend schwerer löslich sind als in kaltem. Dies kann man durch folgendes Experiment erläutern: Man bereitet eine kaltgesättigte Lösung von Calciumhydroxyd und erhitzt diese. Entsprechend der Temperaturzunahme findet dann stärker werdende Trübung statt, indem sich das Calciumhydroxyd ausscheidet.

**Erkl. 821.** Luftmörtel, der als Bindemittel für die Mauersteine bei Häuser- und ähnlichen Bauten dient, wird durch Vermischen von Kalkbrei mit wenig Wasser und Quarzsand dargestellt. Mit dem so erhaltenen Brei werden die Zwischenräume zwischen den einzelnen Steinen ausgefüllt. Nach einer gewissen Zeit erhärtet dieser Mörtel und vereinigt die Steine zu einem Ganzen. Das Erhärten ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass das Calciumhydrat sich allmählich unter Abscheidung von Wasser, welches verdunstet, und unter gleichzeitiger Kohlendioxydaufnahme zu Calciumkarbonat umsetzt, welches mit dem Sande eine harte, an den Steinen fest haftende Masse bildet. Gegen die Annahme, dass durch Einwirkung des Calcium-

Gewicht 2,08. In kaltem Wasser ist es schwer <sup>1)</sup>, in warmem aber noch schwerer löslich. Beim Verdunstenlassen einer kaltgesättigten, wässerigen Lösung in kohlendioxydfreier Atmosphäre oder über Schwefelsäure im Vakuum scheidet es sich in kleinen, würfelförmigen, hellen Kristallen aus. Sowohl in fester Form als in Lösung [als sog. Kalkwasser <sup>2)</sup>] besitzt es alkalische Reaktion und alkalischen Geschmack; es absorbiert energisch Kohlendioxyd, mit welchem es unlösliches Carbonat bildet:

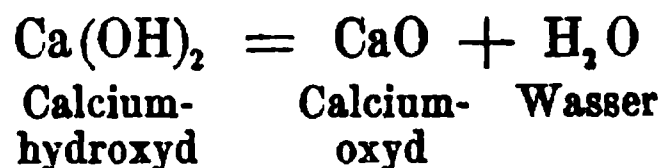


Als Base vermag es sich auch mit anderen Säuren zu vereinigen; so lässt sich eine wässrige Salpetersäurelösung mit Kalkwasser neutralisieren, wobei entsprechend der Gleichung:



salpetersaures Calcium entsteht.

Erst bei starker Rotglut verliert das Calciumhydroxyd 1 Molekul Wasser unter Rückbildung von Calciumoxyd:



Das Calciumhydroxyd findet eine sehr ausgedehnte Anwendung in den verschiedensten Industriezweigen und zahlreichen Gewerben.

1). Zur Bereitung von Luft- <sup>3)</sup> und Wassermörtel <sup>4)</sup>;

2). zur Herstellung von Kali- <sup>5)</sup> und Natronlauge <sup>6)</sup> aus Pottasche bzw. Soda, sowie von Salmiakgeist <sup>7)</sup> aus Salmiak;

3). in den Rübenzuckerfabriken zur Läuterung des Rübensaftes <sup>8)</sup> und zur Isolierung des Zuckers;

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 818.

<sup>2)</sup> „ die Erkl. 819 und 820.

<sup>3)</sup> „ Erkl. 821.

<sup>4)</sup> „ „ 822.

<sup>5)</sup> „ „ 42.

<sup>6)</sup> „ „ 302.

<sup>7)</sup> „ Antw. auf Frage 153 Bd. I.

<sup>8)</sup> „ Erkl. 823.

**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

Bemerkt sei hier nur:

- 1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.
- 2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.
- 3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.
- 4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem Abonnementspreise von 25 Pfg. pro Heft.
- 5). Die Reihenfolge der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.
- 6). Das Werk enthält Alles, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.
- 7). Das Werk ist ein praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch für Lehrer und Examinatoren, das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch für Fachleute und Techniker jeder Art.
- 8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

---

 Das vollständige

## **Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte**

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

---

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.



923. Heft.

Preis  
des Heftes  
**85 Pf.**

**Chemie**  
und chemische Technologie.  
Zweiter Band.  
Forts. v. Heft 922. — Seite 257—272.  
Mit 1 Figur.



V. 223  
**Vollständig gelöste**

# Aufgaben-Samm g

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —  
mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten  
erläutert durch

**viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,**  
aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.  
zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur Forthilfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung  
der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse  
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

## **Chemie und chem. Technologie**

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Zweiter Band.

Fortsetzung von Heft 922. — Seite 257—272. Mit 1 Figur.

### Inhalt:

Ueber die Verbind. des Calciums mit Stickstoff u. Sauerstoff. — Ueber die Verbind. des Calciums mit Kohlenstoff u. Stickstoff. — Ueber das Calciumkarbonat. — Ueber die Verbind. des Calciums mit den Halogenen, die Halogenwasserstoffsäure des Calciums. — Ueber die Verbind. des Calciums mit den Halogenen u. Sauerstoff. — Ueber die Verbindungen des Calciums mit Schwefel, über die Calciumsulphide.

Stuttgart 1891.

Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann  
durch jede Buchhandlung bezogen werden.

# PROSPEKT.

---

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Hefen zu dem billigen Preise von 25 S. pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglich gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Hefen für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teils der mathematischen Disciplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit übrig bleibt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehalten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapital lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

**Stuttgart.**

**Die Verlagshandlung.**



hydrats auf das Siliciumdioxyd des hinzugefügten Sandes unlösliches Calciumsilikat entstände, wie es im Verlaufe vieler Jahrhunderte erst geschieht, und dadurch allein die kittende Wirkung des Luftmörtels bedingt sei, spricht die Thatsache, dass Kalkbrei mit Kreide anstatt des Sandes gemischt in gleicher Weise erhärtet und dieselbe kittende Wirkung besitzt.

**Erkl. 822.** Wassermörtel oder hydraulischer Mörtel ist im wesentlichen ein Gemenge von Kalk und Thon. Seine Darstellungen und Eigenschaften werden beim Aluminium besprochen.

**Erkl. 823.** Die Anwendung des gelöschten Kalks als Brei oder Milch in den Zuckerfabriken beruht darauf, dass sich derselbe mit Zucker zu leicht löslichen Doppelverbindungen vereinigt, während die Beimengungen des letzteren dies nicht vermögen. Gleichzeitig wirkt die Kalkmilch läuternd auf den Zuckersaft, indem sie gewisse Säuren neutralisiert, d. h. in schwer lösliche Kalksalze überführt und verschiedene stickstoffhaltige, leicht Gärung erregende Substanzen niederschlägt. Durch den Zusatz von Kalkmilch oder -brei zu dem Zuckersaft wird demnach eine Lösung der Doppelverbindung von Kalk und Zucker (von sog. Saccharat) erhalten, aus welcher nach der Filtration durch Sättigen mit Kohlendioxyd eine wässrige Lösung von reinem Zucker gewonnen wird. Nachdem von dem beim Einleiten des Kohlendioxys gleichzeitig entstehenden Calciumkarbonat filtriert worden ist, liefert sie beim Eindampfen reinen kristallisierten Zucker.

**Erkl. 824.** Das Calciumhydrat besitzt die Eigenschaft, die tierischen Häute in gewisser Weise zu verändern, indem die in denselben wurzelnden Haare gelockert werden und sich alsdann auf mechanischem Wege mittelst des Schabemessers abstossen lassen.

**Erkl. 825.** Ueber die Verwendung des Kalkhydrats zur Glasbereitung wird beim kiesel-sauren Calcium die Rede sein.

4). in der Gerberei zum Enthaaren der tierischen Häute <sup>1)</sup>);

5). in der Leuchtgasfabrikation zum Reinigen des Leuchtgases <sup>2)</sup>);

6). in den Glasfabriken zur Glasbereitung <sup>3)</sup>).

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 824.

<sup>2)</sup> " " 893 Bd. I.

<sup>3)</sup> " " 825.

## 75). Ueber die Verbindungen des Calciums mit Stickstoff und Sauerstoff.

**Frage 209.** Welche Calciumsalze der Stickstoffsäuren sind als wichtig hervorzuheben, was ist über ihre Darstellung und Eigenschaften anzuführen?

**Antwort.** Von Wichtigkeit sind die folgenden zwei Salze:

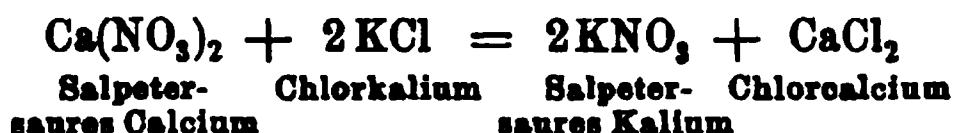
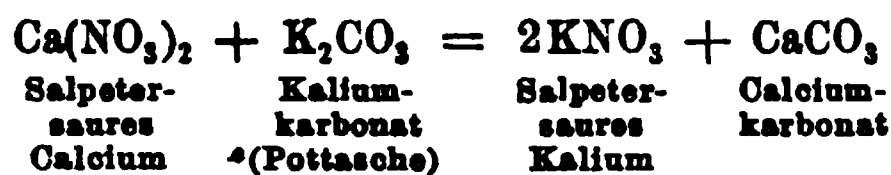
a). Salpetrigsaures Calcium =  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ ,

b). Salpetersaures Calcium =  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

1). Das salpetrigsaure Calcium oder Calciumnitrit =  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  entsteht

**Erkl. 826.** 100 Teile Wasser lösen bei 0° nahezu gleichviel des wasserfreien Nitrats, bei 180° sogar 350 Teile desselben.

**Erkl. 827.** Hervorgehoben sei die Eigenschaft des Calciumnitrats bei der Einwirkung von Pottasche oder Chlorkalium gemäss den Gleichungen:



in salpetersaures Kalium (Kalisalpeter) überzugehen. Auf diesen Umsetzungen basiert die Gewinnung des letzteren in den sog. Salpeterplantagen<sup>1)</sup>.

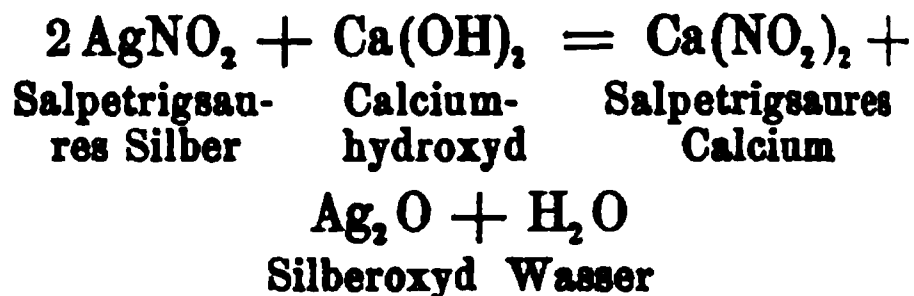
**Erkl. 828.** Das salpetersaure Calcium kommt in der Natur ziemlich verbreitet vor, indem es bei jeder Fäulnis<sup>2)</sup> stickstoffhaltiger organischer Substanzen in Gegenwart von Calciumkarbonat entsteht. Es bildet daher einen nie fehlenden Bestandteil der Ackerkrume, in welcher ja fortgesetzt organische Stoffe verwesen und zur Bildung von Salpetersäure Veranlassung geben, welche weiter auf das im Boden fast überall verbreitete Calciumkarbonat unter Bildung von Calciumnitrat einwirkt. In gleicher Weise entsteht es in den sog. Salpeterplantagen<sup>1)</sup> und in den Viehställen, deren Wände es als sog. Mauer-  
salpeter meist bedeckt. Infolge seiner grossen Löslichkeit in Wasser wird es von dem im Erdinnern cirkulierenden Wasser leicht aufgenommen und kann auf diese Weise in das Brunnenwasser gelangen, wie es thatsächlich sehr häufig im letzteren angetroffen wird.

**Erkl. 829.** In Form wasserhaltiger, prismatischer Kristalle von der Zusammensetzung:  $\text{Ca(NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  und dem spezifischen Gewicht 1,9 hinterbleibt das Calciumnitrat beim freiwilligen langsamen Verdunstenlassen seiner wässrigen Lösungen. Diese Kristalle sind ebenfalls leicht zerfliesslich, schmelzen bei 40°, verlieren ihr Wasser oberhalb 100° und sind bei 150° vollständig wasserfrei.

**Erkl. 830.** Vermöge seiner Eigenschaft der Phosphoreszenz vermag das Calciumnitrat nach voraufgegangener Belichtung durch die Sonne eine gewisse Zeit lang im Dunkeln nachzuleuchten.

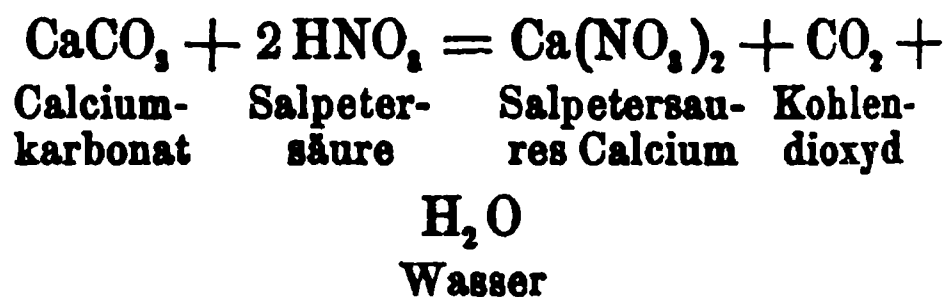
**Erkl. 831.** Die unter a) bis d) aufgeführten Umsetzungen verlaufen für salpetersaures Calcium z. B. im Sinne der folgenden Gleichungen:

beim Vermischen siedender Lösungen von Silbernitrit und Calciumhydrat gemäss der Gleichung:



Beim Verdunsten der so gewonnenen wässrigen Lösung hinterbleibt dasselbe in Form von wasserhaltigen Prismen, welche die Zusammensetzung:  $\text{Ca(NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$  besitzen. An der Luft ist es sehr zerfliesslich, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich.

2). Das salpetersaure Calcium oder Calciumnitrat  $= \text{Ca(NO}_3)_2$  lässt sich in einfachster Weise durch Neutralisieren von Salpetersäure mit fein pulverisiertem Calciumkarbonat gewinnen. Letzteres wird hierbei unter Kohlendioxydentwicklung entsprechend der Gleichung:



zu salpetersaurem Salz gelöst<sup>1)</sup>.

Durch Eindampfen seiner wässrigen Lösungen erhalten, bildet es ein weisses, wasserfreies, äusserst hygroskopisches Pulver<sup>2)</sup> vom spezifischen Gewicht 2,5. Es besitzt scharfen, bitteren Geschmack und ist in Wasser sowie in Alkohol leicht löslich<sup>3)</sup>. In trockener Form zeigt es die Eigenschaft der Phosphoreszenz<sup>4)</sup>.

Wie für die salpetersauren Calciumsalze, so sind allgemein für sämtliche in Wasser löslichen Calciumsalze folgende Reaktionen<sup>5)</sup> charakteristisch: In den wässrigen Lösungen aller Calciumsalze erzeugt

a). Natriumhydrat bzw. Kaliumhydrat — nicht Salmiakgeist — einen weissen,

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 64.

<sup>2)</sup> „ „ 63.

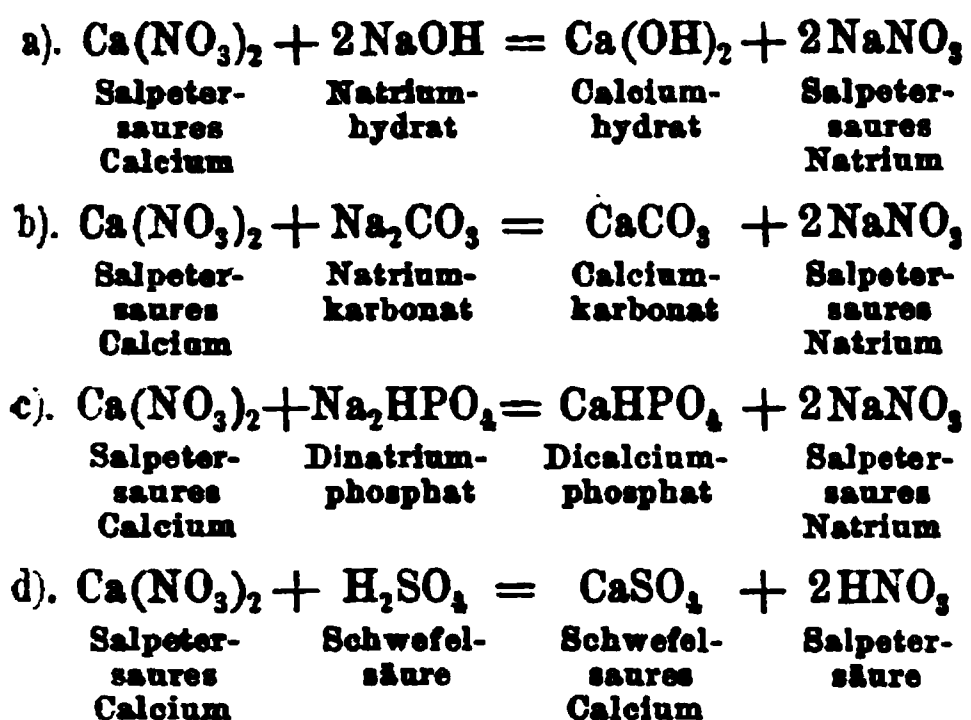
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 826.

<sup>2)</sup> „ „ 827.

<sup>3)</sup> „ die Erkl. 828 und 829.

<sup>4)</sup> „ Erkl. 830.

<sup>5)</sup> „ „ 831.



Da obige Reaktionen a) bis d) für alle löslichen Calciumsalze gültig sind, so wird im folgenden nur auf dieselben verwiesen.

flockigen Niederschlag von Calciumhydrat — jedoch nur bei starker Konzentration;

b). Sodalösung einen weissen Niederschlag von Calciumkarbonat;

c). Dinatriumphosphat einen solchen von Dicalciumphosphat und

d). verdünnte Schwefelsäure, wofern die Lösung des Calciumsalzes nicht allzu verdünnt ist, einen weissen Niederschlag von Calciumsulfat (Gips).

## 76). Ueber die Verbindung des Calciums mit Kohlenstoff und Stickstoff.

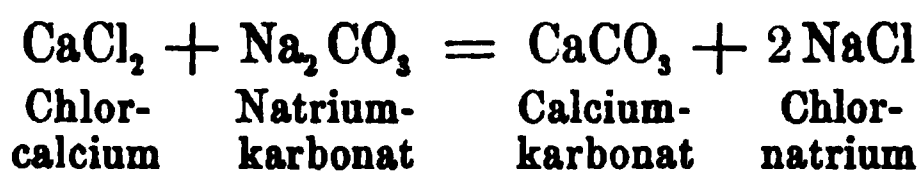
### Ueber das Calciumkarbonat.

**Frage 210.** Was ist über Gewinnung, Eigenschaften und Verwendung des kohlensauren Calciums anzuführen?

**Erkl. 832.** Kohlensaures Calcium ist eine der in der Natur am weitesten verbreiteten chemischen Verbindungen. In amorpher Form bildet es den meist graugefärbten Kalkstein, aus welchem ganze Gebirge unserer sedimentären Formation bestehen, den Mergel, sobald ihm Thon in reichlicher Menge beigemischt ist. Als körnig kristallinisches Gefüge führt es den Namen Marmor, der in seinen zahlreichen Varietäten einen wichtigen Bestandteil des Ur- und Uebergangsgebirges ausmacht. Deutlich kristallisiert findet sich das Calciumkarbonat in allen Gebirgsformationen als Kalkspat oder Calcit in sog. rhomboedrisch-skalenoedrischen Formen des hexagonalen Systems, als Aragonit in rhombisch-prismatischer Ausbildung. Kreide ist meist mit Thon und Eisenkarbonat gemengtes erdiges kohlensaures Calcium. In porösen Massen bildet letzteres den Kalkstein, Duckstein u. s. w., die sich aus kohlendioxydhaltigen Calciumkarbonatlösungen gebildet haben. Gleichen Ursprungs sind die Sprudelsteine, Roggensteine oder Oolithenkalke, die Kalksinter, Tropfsteine, Stalaktiten, Stalagmiten u. s. w., hinsichtlich deren Einzelheiten auf die Lehrbücher der Mineralogie verwiesen werden muss.

Es ist ersichtlich, dass die Natur dem kohlensauren Calcium eine äusserst grosse Mannigfaltigkeit in der Ausbildung seiner äusseren

**Antwort.** Das kohlensaure Calcium<sup>1)</sup> oder Calciumkarbonat =  $\text{CaCO}_3$  entsteht allgemein auf Zusatz von Soda- oder Pottaschelösung zu den wässrigen Lösungen der Calciumsalze. In Chlorcalciumlösung z. B. bildet es sich im Sinne der Gleichung:



Das so erhaltene (künstliche) kohlensaure Calcium scheidet sich zunächst als weisses, amorphes, wasserfreies Pulver aus, welches nach einiger Zeit in der Flüssigkeit kristallinische Struktur annimmt. Letztere ist je nach der bei der Umsetzung herrschenden Temperatur verschieden, indem in der Kälte hexagonal-rhomboedrische (kalkspatähnliche), in der Wärme rhombische (dem Aragonit ähnliche) Kristalle sich bilden. In amorphem Zustande besitzt der künstliche kohlensaure Kalk das spezifische Gewicht 2,71, während er in kristallisierter Form die gleichen spezifischen Gewichte besitzt wie

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 832.

Form verliehen hat, wie wir sie in gleicher Weise nur beim Siliciumdioxyd kennen.

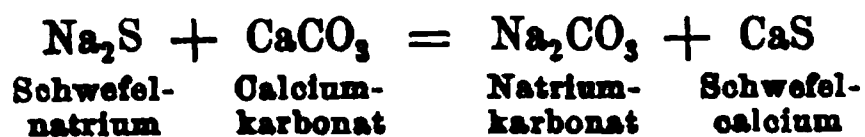
Auch in der Ackererde, in den Pflanzen, in den Tieren, im Quell- und Brunnenwasser findet sich kohlensaures Calcium.

**Erkl. 833.** Nach *Fresenius* sind zur Auflösung von 1 Teil frischgefällten Calciumkarbonats 16600 Teile kaltes und 8860 Teile siedendes Wasser nötig. Die Anwesenheit gewisser Salze, wie Salmiak, Ammonsulfat u. a., vergrößert die Löslichkeit bedeutend.

**Erkl. 834.** Für den Haushalt der Natur ist die Löslichkeit des Calciumkarbonats in kohlendioxydhaltigem Wasser von grosser Wichtigkeit, da ersteres in dieser gelösten Form einen Bestandteil aller natürlichen Wasser bildet und in die Pflanzen eindringen kann, zu deren Wachstum es unbedingt erforderlich ist.

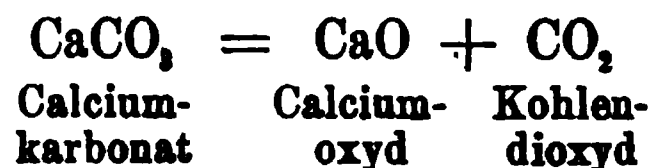
Derartige Lösungen von kohlensaurem Kalk verlieren allmählich beim längeren Verweilen an der Luft ihr Kohlendioxyd, wodurch das Calciumkarbonat sich wieder abscheidet. Darauf ist die Bildung der sogen. Kalktuffe, Sprudelsteine u. s. w. zurückzuführen. Beim Erhitzen findet diese Zersetzung schneller statt; aus diesem Grunde bildet auch das kohlensaure Calcium stets einen Bestandteil des sog. Kesselsteins, sobald zum Speisen des betreffenden Kessels kalkhaltiges, d. h. Wasser, welches neben Gips noch kohlensauen Kalk in Kohlendioxyd gelöst enthielt, benutzt wurde.

**Erkl. 835.** Hinsichtlich der Verwendung des natürlichen kohlensauren Kalks für chemische Zwecke sei Folgendes erwähnt: Der sog. Kalkstein dient in der Sodafabrikation bei dem *Leblancschen* Prozesse zur Umwandlung des durch Reduktion von Natriumsulfat mittelst Kohle entstehenden Schwefelnatriums, wie es der Gleichung entspricht:



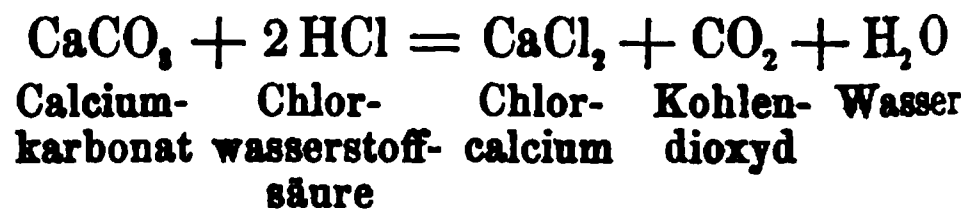
In der Metallurgie wird er als Zuschlag- und Flussmittel beim Ausschmelzen der Metalle, in den Glasfabriken zur Glasbereitung benutzt und schliesslich dient er, was besonders wichtig ist, zur Gewinnung von gebranntem Kalk.

die natürlichen Kalkspat- bzw. Aragonitkristalle, d. h. 2,7 resp. 3,0. In reinem Wasser ist das kohlensaure Calcium fast unlöslich <sup>1)</sup>, in kohlensäurehaltigem Wasser dagegen ziemlich leicht löslich <sup>2)</sup>. An freier Luft erhitzt, geht das kohlensaure Calcium bei Rotglut unter Kohlendioxydverlust in Calciumoxyd über gemäss der Gleichung:



Beim Erhitzen des Calciumkarbonats in einem Luftstrome findet diese Umsetzung schon bei niedrigerer Temperatur statt, während es ohne jede Zersetzung schmilzt, sobald das entstehende Kohlendioxyd nicht entweichen kann oder das Erhitzen in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd stattfindet.

Wie alle Karbonate wird das kohlensaure Calcium von Säuren unter Kohlendioxydentwicklung gelöst; so geht es z. B. bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure gemäss der Gleichung:



in Chlorcalcium über.

Das Calciumkarbonat findet eine äusserst vielseitige Anwendung <sup>3)</sup>; man benutzt jedoch direkt das in der Natur vorkommende kohlensaure Calcium und nicht das künstliche, mittelst Soda oder Pottasche aus Calciumsalzlösungen ausgefällte Produkt.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 833.

<sup>2)</sup> „ „ 834.

<sup>3)</sup> „ „ 835.

## 77). Ueber die Verbindungen des Calciums mit den Halogenen, die Halogenwasserstoffsalze des Calciums.

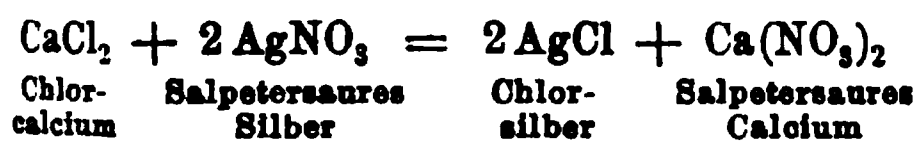
**Frage 211.** Was ist über die Darstellung, Eigenschaften und Verwendung der halogenwasserstoffsäuren Calciumsalze zu bemerken?

**Antwort.** Die Calciumsalze sämtlicher Halogenwasserstoffsäuren sind dargestellt

**Erkl. 836.** Chlorcalcium wird in der Technik bei verschiedenen Prozessen als Nebenprodukt erhalten; so entsteht es bei der Darstellung des Salmiakgeistes<sup>1)</sup> aus Salmiak und Kalk, ferner bei der Bereitung des chlorsauren Kaliums<sup>2)</sup> u. s. w.

**Erkl. 837.** 100 Teile Wasser lösen bei 0° 189 Teile, bei 10° bereits 284 Teile, bei 20° sogar 521 Teile des sechsfach gewässerten Chlorids ( $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ). Von wasserfreiem Chlorid lösen 100 Teile Wasser bei 0° 49,6 Teile, bei 15° 66 Teile, bei 100° 154 Teile.

**Erkl. 838.** Ausser den für lösliche Calciumsalze überhaupt geltenden Reaktionen zeigt das Chlorcalcium, wie alle in Wasser löslichen Chloride, noch folgende charakteristische Umsetzung mit Silbernitrat, bei der entsprechend der Gleichung:



neben löslichem Calciumnitrat unlösliches Chlorsilber entsteht.

Ferner vermag das Chlorcalcium Ammoniak in bedeutender Menge zu absorbieren, indem es unter Aufblähen in ein weisses Pulver zerfällt, das die Zusammensetzung:  $\text{CaCl}_2 + 8\text{NH}_3$  besitzt. Beim Erhitzen gibt dasselbe alles Ammoniak wieder ab.

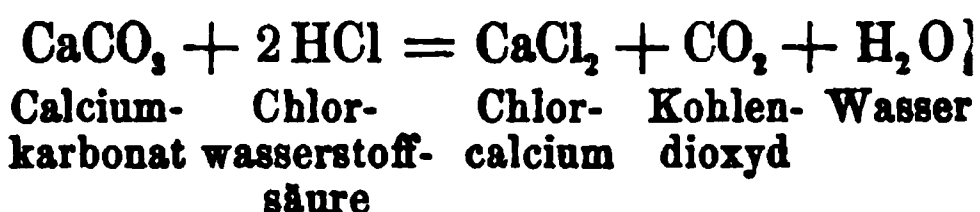
<sup>1)</sup> Siehe Antw. auf Frage 153 Bd. I.

<sup>2)</sup> " " " " 56.

und genauer untersucht. Es sind dies die folgenden vier Verbindungen:

- a). Chlorcalcium =  $\text{CaCl}_2$ ,
- b). Bromcalcium =  $\text{CaBr}_2$ ,
- c). Jodcalcium =  $\text{CaJ}_2$ ,
- d). Fluorcalcium =  $\text{CaFl}_2$ .

1). Das Chlorcalcium oder Calciumchlorid =  $\text{CaCl}_2$  wird auf einfache Weise gewonnen<sup>1)</sup>, wenn man pulverisierten kohlensauren Kalk in verdünnte Chlorwasserstoffsäure bis zur beginnenden neutralen Reaktion einträgt. Hierbei entsteht unter Aufbrausen (infolge des Entweichens von Kohlendioxyd) gemäss der Gleichung:



eine wässrige Lösung von Chlorcalcium, die beim Eindampfen kristallisiertes Salz liefert.

Das kristallisierte oder sechsfach gewässerte Chlorcalcium =  $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , welches nach obiger Methode erhalten wird, bildet durchsichtige Säulen vom spezifischen Gewicht 1,7. In Wasser ist es sehr leicht<sup>2)</sup> und unter Temperaturerniedrigung<sup>3)</sup> löslich, auch von Alkohol wird dasselbe gelöst. Es schmilzt bei 29°, wobei eine Volumenvergrösserung stattfindet. Beim weiteren Erhitzen (gegen 200°) verliert es zunächst 4 Moleküle Wasser und geht in getrocknetes oder zweifach gewässertes Salz ( $\text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) über; bei noch höherer Temperatur entweichen schliesslich auch die beiden letzten Moleküle Wasser, und es hinterbleibt das sog. wasserfreie Salz als eine poröse Masse, die bei 720° schmilzt und zu einer kristallinen Masse erstarrt; letztere wird als geschmolzenes Chlorcalcium bezeichnet, besitzt das spezifische Gewicht 2,2 und löst sich in Wasser unter beträchtlicher Temperaturerhöhung.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 836.

<sup>2)</sup> " " 837.

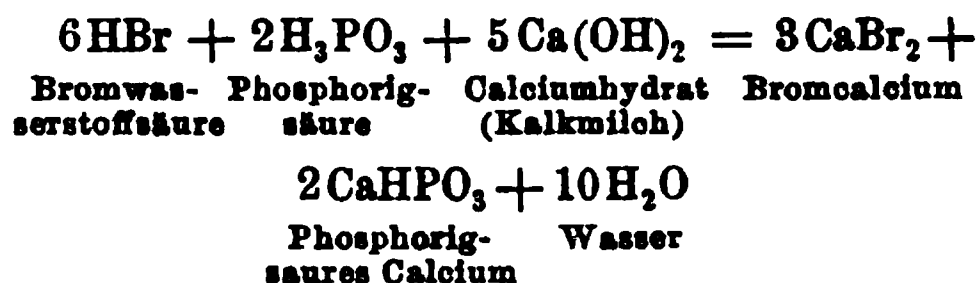
<sup>3)</sup> " Experiment 4.



**Erkl. 839.** Die Anwendung des wasserfreien und geschmolzenen Chlorcalciums beruht darauf, dass beide grosse Neigung besitzen, unter Wasseraufnahme in wasserhaltiges Salz überzugehen. So können mittelst derselben Flüssigkeiten, wie Alkohol, Aether u. s. w., entwässert werden. Um Gase zu trocknen, d. h. von Wasserdampf zu befreien, lässt man dieselben eine oder mehrere mit Chlorcalcium gefüllte Röhren, sogen. Trockenröhren, passieren. Zu beachten ist, dass Ammoniakgas<sup>1)</sup> nicht auf diese Weise getrocknet werden kann, dies vielmehr mittelst gebrannten Kalks geschehen muss.

Von grosser Wichtigkeit ist ferner die Verwendung des Chlorcalciums für Wasserbestimmungen, besonders in der Elementaranalyse.

**Erkl. 840.** Zur Gewinnung von Bromcalcium ist es nicht nötig, von reiner Bromwasserstoffsäure auszugehen. Nach *Pettenkofer* lässt man 12,5 Teile Brom unter Wasser auf 1 Teil Phosphor einwirken, wobei eine Lösung von Bromwasserstoffsäure und Phosphorigsäure entsteht (vergl. Bd. I Antw. auf Frage 394). Auf Zusatz von Kalkmilch scheidet sich letztere als schwer lösliches, phosphorigsaures Calcium aus, während Bromcalcium gelöst bleibt:



**Erkl. 841.** Kristallisiert lässt sich das Bromcalcium nicht leicht erhalten, da es sich nur schwierig und aus sehr konzentrierten Lösungen in Kristallen abscheidet. Es bildet dann äusserst zerfliessliche, hexagonale Prismen.

**Erkl. 842.** Auch das Calciumbromid vermag Ammoniakgas zu absorbieren.

**Erkl. 843.** 100 Teile Wasser lösen 125 Teile Bromcalcium bei 0°, 145 Teile bei 20° und ungefähr 310 Teile bei 100°.

**Erkl. 844.** Nach *Pettenkofer* lässt sich — analog dem Bromcalcium — auch Jodcalcium durch Einwirkung von 20 Teilen Jod auf 1 Teil roten Phosphors in 40 Teilen Wasser und Neutralisieren dieser Lösung von Jodwasserstoff und Phosphorigsäure mittelst Kalkmilch erhalten.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 838.

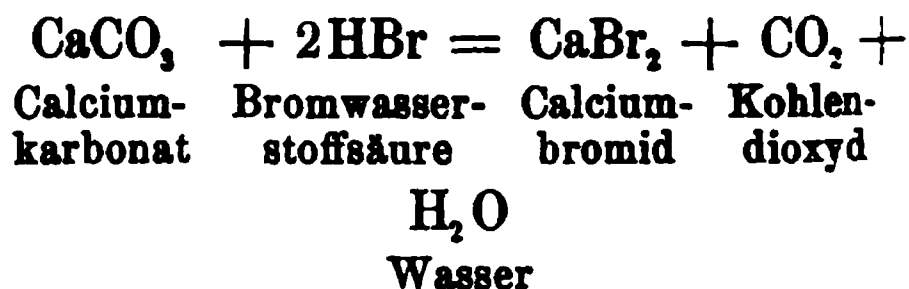
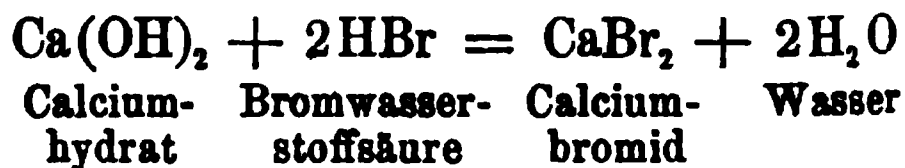
Das wasserfreie und das geschmolzene Salz ziehen sehr begierig Wasser an. Im übrigen zeigt das Chlorcalcium alle diejenigen Reaktionen<sup>1)</sup>, welche für lösliche Calciumsalze charakteristisch sind.

Besonders in den Laboratorien findet das Chlorcalcium häufig Anwendung zum Entwässern gewisser Flüssigkeiten und zum Trocknen der Gase<sup>2)</sup>.

**Experiment 4.** Wegen der beim Auflösen von Chlorcalcium in Wasser stattfindenden Temperaturerniedrigung lässt sich dieses Salz zur Erzeugung von Kälte benutzen, wie folgendes Experiment zeigt:

Man mischt feingepulvertes, sechsfach gewässertes Chlorcalcium (4 Teile) mit trockenem Schnee (3 Teile), wobei die Temperatur auf — 48,5° sinkt, so dass man Quecksilber, dessen Schmelzpunkt bei — 40° liegt, auf bequeme Weise zum Gefrieren bringen kann.

2). Das Bromcalcium oder Calciumbromid = CaBr<sub>2</sub> entsteht<sup>3)</sup>, wenn wässrige Bromwasserstoffsäure mit Kalkmilch oder Calciumkarbonat gesättigt wird. Die hierbei stattfindenden Reaktionen verlaufen im Sinne der Gleichungen:



Aus der so erhaltenen wässrigen Lösung scheidet sich das Bromid beim Eindampfen als weisse, zerfliessliche Masse<sup>4)</sup> vom spezifischen Gewicht 3,22 aus. In Wasser und Alkohol ist es äusserst leicht löslich<sup>5)</sup>. Beim Erhitzen schmilzt es unter teilweiser Zersetzung.

3). Das Jodcalcium oder Calciumjodid = CaJ<sub>2</sub> wird durch Eintragen von pulverisiertem kohlensaurem Calcium in wässrige Jodwasserstoffsäure erhalten<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 838.

<sup>2)</sup> „ „ 839.

<sup>3)</sup> „ „ 840.

<sup>4)</sup> „ die Erkl. 841 und 842.

<sup>5)</sup> „ Erkl. 843.

<sup>6)</sup> „ „ 844.

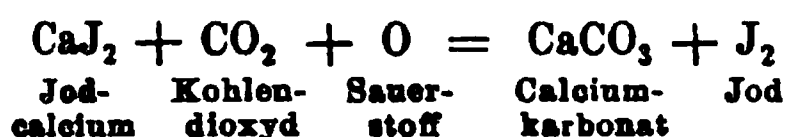


**Erkl. 845.** Das Jodcalcium ist in Wasser noch löslicher als das Bromid, allgemein sind die Jodide der Erdmetalle leichter als die Bromide und diese leichter als die Chloride in Wasser löslich.

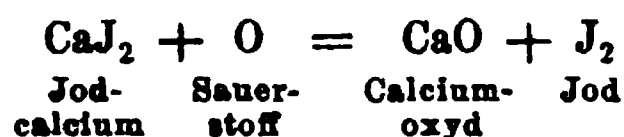
100 Teile Wasser lösen bei 0° 192 Teile Jodcalcium, bei 20° 204 Teile und bei 100° etwa 440 Teile.

**Erkl. 846.** Die Zersetzung, welche das Jodcalcium an der Luft erleidet, nimmt folgenden Verlauf:

Durch das Kohlendioxyd und den Sauerstoff der Luft wird ersteres in Calciumkarbonat unter Entweichen von dampfförmigem Jod übergeführt:



Weit schneller wird es beim Schmelzen an der Luft zersetzt, indem es von dem atmosphärischen Sauerstoff gleichfalls unter Freiwerden von Jod in Oxyd verwandelt wird:



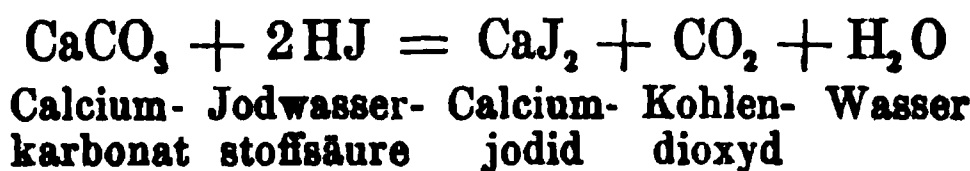
**Erkl. 847.** Das Fluorcalcium findet sich als Mineral unter dem Namen Flussspat sehr verbreitet in der Natur entweder kristallisiert (in Kombinationen von Würfel und Oktaeder hauptsächlich) oder in Form von derben Massen. Es ist teils farblos, teils mehr oder weniger grün bzw. rot gefärbt und besitzt das spezifische Gewicht 3,182. Besonders charakteristisch für dasselbe ist seine Eigenschaft der Phosphoreszenz, vermöge deren es nach vorsichtigem Erhitzen (am besten auf einer Metallplatte) im Dunkeln intensiv nachzuleuchten vermag.

Auch in der Pflanzenasche, in den Knochen und im Schmelz der Zähne kommt Fluorcalcium vor.

Der natürliche Flussspat dient zur Herstellung sämtlicher Fluorverbindungen. Ausserdem findet er eine wichtige Verwendung bei metallurgischen Prozessen als Flussmittel (daher seine Bezeichnung).

**Erkl. 848.** 100 Teile Wasser lösen bei 15° nur 0,037 Teile Calciumfluorid. Trotz dieser geringen Löslichkeit ist es ein nie fehlender Bestandteil verschiedener Mineralwässer, z. B. der Karlsbader; auch in den bei der Kochsalzgewinnung aus Seewasser erhaltenen Mutterlaugen findet es sich.

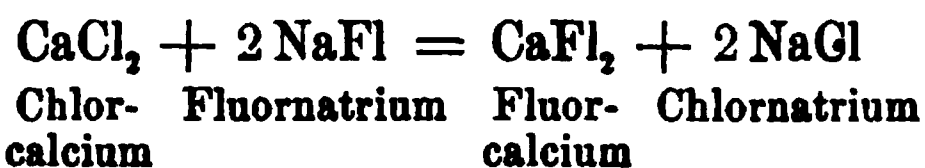
Hierbei entsteht gemäss der Gleichung:



eine wässrige Lösung des Jodids. Wird diese unter Luftabschluss eingedampft, so scheidet sich entweder bei einem grossen Konzentrationsgrad das Salz in wasserhaltigen Nadeln aus oder, wenn bis zur Trockene verdampft wird, hinterbleibt dasselbe als weisse, wasserfreie, zerfliessliche Masse. In Wasser und Alkohol löst es sich sehr leicht<sup>1)</sup>. An der Luft ist es nicht beständig<sup>2)</sup>, sondern wird von dem Kohlendioxyd der Atmosphäre unter Freiwerden von Jod zerlegt.

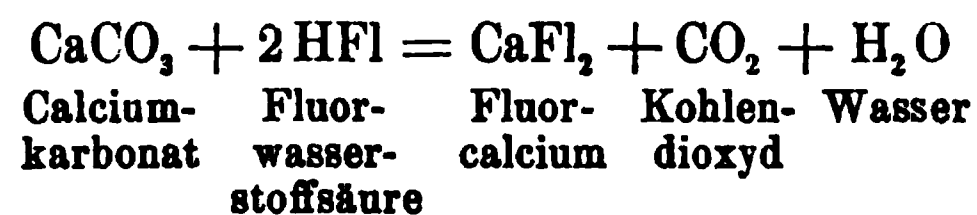
4). Das Fluorcalcium oder Calciumfluorid<sup>3)</sup> =  $\text{CaFl}_2$  kann

a). durch Wechselersetzung zwischen Chlorcalcium und Alkalifluoriden in wässrigen Lösungen gemäss der Gleichung:



oder

b). durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf kohlen-sauren Kalk im Sinne der folgenden Gleichung:



erhalten werden.

Im ersteren Falle scheidet es sich als farblose Gallerte, im letzteren als körniges Pulver aus; beide nehmen, wenn sie zehn Stunden mit verdünnter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 250° erhitzt werden, kristallinische Form und zwar die des Flussspats an.

In Wasser ist das künstliche wie das natürliche Calciumfluorid nicht löslich<sup>4)</sup>. Gegen Schwefelsäure ist es in der Kälte beständig, erst beim Erwärmen (von 40° an) tritt langsame Zersetzung ein, indem

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 845.

<sup>2)</sup> „ „ 846.

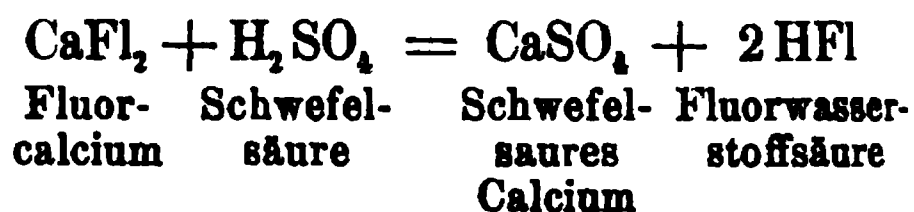
<sup>3)</sup> „ „ 847.

<sup>4)</sup> „ „ 848.

**Erkl. 849.** Fluorcalcium und andere Schmelz-  
zuschläge oder Flüsse befördern, wenn sie den  
Erzen beigemischt werden, die Abscheidung der  
betreffenden Metalle, indem sie das Schmelz-  
gemenge verflüssigen, gewissermassen verdünnen,  
so dass die mittelst der Röstzuschläge (Kohle  
u. s. w.) reduzierten Metallteilchen beweglicher  
werden und sich leichter vereinigen können.

Noch leichter schmilzt der Flusspat, wenn  
er mit Gips gemengt wird. Diese Eigenschaft  
benutzt man, um mittelst des Lötrohrs denselben  
nachzuweisen. Sonst wird dieses Fluorid an  
seinem Verhalten gegen Schwefelsäure leicht  
erkannt.

es unter Entweichen von gasförmigem  
Fluorwasserstoff gemäss der Gleichung:



in schwefelsaures Calcium (Gips) ver-  
wandelt wird. Bei der Rotglut schmilzt  
es sehr leicht, worauf seine Verwendung  
als Flussmittel<sup>1)</sup> beruht. Ausserdem wird  
es zur Darstellung sämtlicher Fluor-  
präparate verwandt.

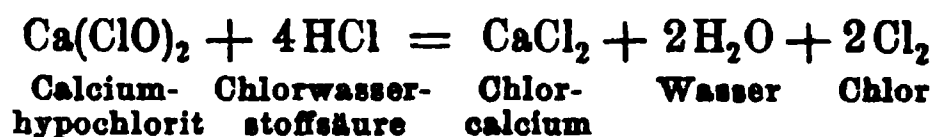
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 849.

## 78). Ueber die Verbindungen des Calciums mit den Halogenen und Sauerstoff.

**Frage 212.** Welche Calciumsalze der  
Halogenoxysäuren sind als wichtig her-  
vorzuheben, wie werden dieselben ge-  
wonnen, was für Eigenschaften besitzen  
und welche Verwendung finden dieselben?

**Erkl. 850.** Nach den unter a) und b) an-  
gegebenen Methoden erhält man eine wässrige  
Lösung von Calciumhypochlorit. In fester Form  
soll es sich gewinnen lassen, wenn man einen  
wässrigen Chlorkalkextrakt entweder im Vakuum  
über Schwefelsäure verdunstet oder wenn man  
denselben zunächst in einer Kältemischung er-  
starren und die so erhaltene feste Masse in  
einem Trichter auf einem Filter wieder auf-  
tauen lässt. Das auf diese Weise dargestellte  
unterchlorigsaure Calcium ist von *Kingzett* als  
eine aus langen, federförmigen Kristallen be-  
stehende Masse beschrieben worden. Indessen  
wird von anderer Seite behauptet, dass festes  
Calciumhypochlorit in reiner Form überhaupt  
nicht existiere.

**Erkl. 851.** Verdünnte Chlorwasserstoffsäure  
wirkt auf Calciumhypochloritlösung nach fol-  
gender Gleichung:



unter Bildung von Calciumchlorid und Ent-  
wicklung von Chlor ein.

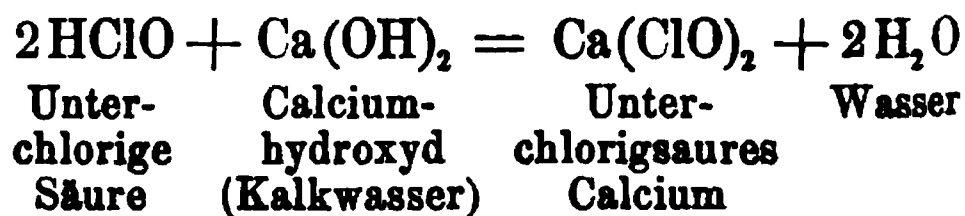
**Erkl. 852.** Bei der Behandlung von wässe-  
rigen verdünnten Lösungen des Calciumhypo-  
chlorits mit sauerstoffhaltigen Säuren (Oxy-

**Antwort.** Von Wichtigkeit sind fol-  
gende halogenoxysauren Calciumsalze:

- a). Unterchlorigsaures Cal-  
cium . . . . . =  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ,
- b). Chlorsaures Calcium =  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ ,
- c). Bromsaures Calcium =  $\text{Ca}(\text{BrO}_3)_2$ ,
- d). Jodsaures Calcium =  $\text{Ca}(\text{JO}_3)_2$ .

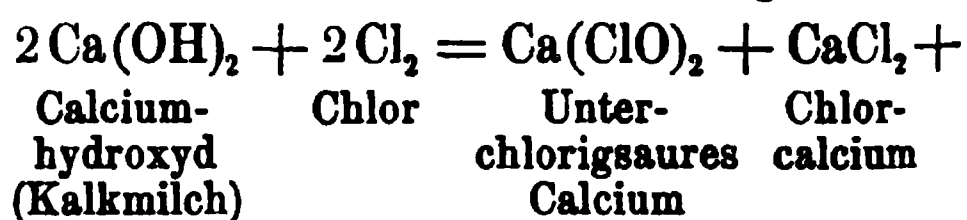
1). Das unterchlorigsaure Calcium oder  
Calciumhypochlorit =  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  ent-  
steht<sup>1)</sup> in wässriger Lösung,

a). wenn entweder mittelst Kalkwasser  
eine Lösung von Unterchlorigsäure neu-  
tralisiert wird, nach der Gleichung:



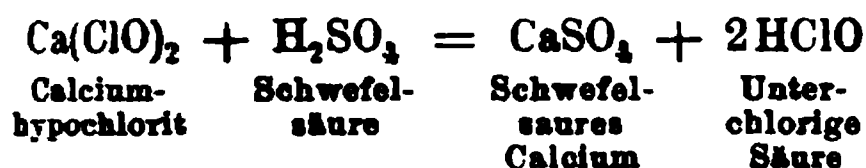
oder,

b). wenn in Kalkmilch Chlorgas ein-  
geleitet wird. Im letzteren Falle bildet  
es sich im Sinne der Gleichung:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 850.

säuren), z. B. mit Schwefelsäure, findet folgende Umsetzung statt:

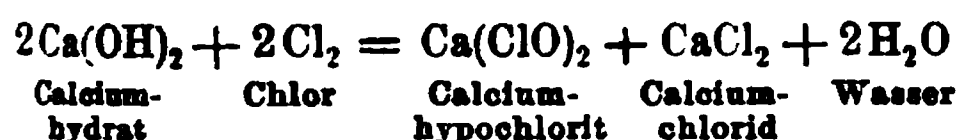


Neben Unterchlorigsäure bildet sich also das Calciumsalz der angewandten Säure.

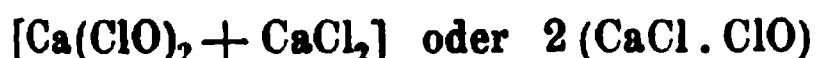
**Erkl. 853.** Der Chlor- oder Bleichkalk führt unter anderen noch folgende Bezeichnungen: lateinisch = *Calcaria chlorata*, Calcium hypochlorosum, *Calcaria hypochlorosa*; englisch = Chlorinated lime, Bleaching powder, Chloride of lime; französisch = Hypochlorite de chaux, Sous-Chlorure de chaux, Chlorure de chaux, Poudre de Tennant ou de Knox; italienisch = Clorurs di calce; russisch = Chloriotokisloi izbest.

**Erkl. 854.** Dass die Einwirkung von Chlor auf festen gelöschten Kalk anders verläuft, als die analogen Umsetzungen zwischen Natronlauge<sup>1)</sup> bzw. Kalilauge<sup>2)</sup> und Chlor, geht aus Folgendem hervor.

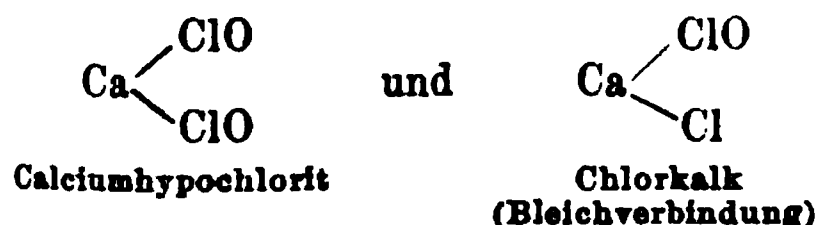
Wäre nämlich die Gleichung:



richtig, so müsste in dem Bleichkalk Chlorcalcium als solches, d. h. in freiem Zustande enthalten sein, was aber nicht der Fall ist, da dasselbe dem Chlorkalk mittelst Alkohol nicht entzogen werden kann. Auch müsste dann der Chlorkalk wegen der hygroskopischen Eigenschaften des Calciumchlorids viel zerflüsslicher sein als er es in Wirklichkeit ist. Von allen bis jetzt gegebenen Erklärungen über den Verlauf der genannten Reaktion ist die von *Odling* zuerst ausgesprochene Ansicht am zutreffendsten. Hiernach entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf festen gelöschten Kalk eine Doppelverbindung von Calciumhypochlorit und Calciumchlorid, welcher entweder die Formel:



zukommt. Nimmt man, wie es jetzt fast allgemein geschieht, letztere Formel als richtiger an, so ist die wirksame Substanz des Chlorkalks, die sog. Bleichverbindung, ein Calciumhypochlorit, dessen eine (ClO) Gruppe durch Chlor ersetzt ist:

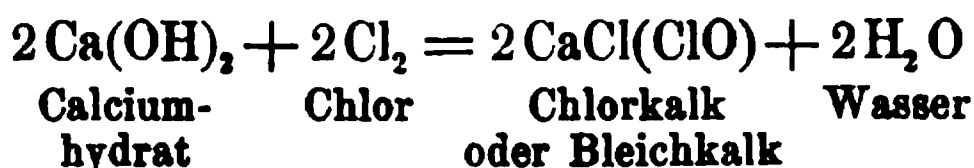


**Erkl. 855.** Zum Brennen des für die Darstellung von Chlorkalk bestimmten Kalks müssen

Die nach genannten zwei Methoden entstehende wässrige Lösung von Calciumhypochlorit besitzt alle jene für Lösungen von unterchlorigsauren Salzen im allgemeinen charakteristischen Eigenschaften: neben chlorartigem Geruch namentlich die Fähigkeit, stark oxydierend zu wirken und zahlreiche Farbstoffe zu entfärben (bleichen). Von verdünnten Säuren wird sie gleichfalls, wie die Lösungen aller Hypochlorite, zersetzt, indem einerseits bei der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure<sup>1)</sup> Chlorentwicklung, andererseits beim Behandeln mit sauerstoffhaltigen Säuren [Oxysäuren<sup>2)</sup>] Bildung von Unterchlorigsäure stattfindet.

Derartige Lösungen von Calciumhypochlorit finden keinerlei praktische Verwendung, vielmehr benutzt man ausschliesslich den sogen. Chlorkalk oder Bleichkalk<sup>3)</sup>, der wegen seiner vielseitigen Verwendung technisch im Grossen fabriiziert wird.

Derselbe wird im allgemeinen durch Ueberleiten von Chlor über gelöschten Kalk bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt und entsteht im Sinne der Gleichung<sup>4)</sup>:



Im Grossen geschieht die Gewinnung folgendermassen:

Man verwendet einen gelöschten Kalk von bestimmtem Wassergehalt (6—8 %), auf dessen Herstellung grosse Sorgfalt zu verwenden ist. Bei der Darstellung des letzteren geht man von möglichst reinem Aetzkalk<sup>5)</sup> aus, welcher aus gutem Kalkstein oder besserer Kreide durch Brennen erhalten worden ist. Dieser wird in ausgemauerten, überdachten Räumen auf dem cementierten oder asphaltierten Boden in einer Schicht von 30 bis 40 cm Dicke ausgebreitet und mittelst einer Giesskanne oder eines mit

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 851.

<sup>2)</sup> „ „ 852.

<sup>3)</sup> „ „ 853.

<sup>4)</sup> „ „ 854.

<sup>5)</sup> „ „ 855.

<sup>1)</sup> Siehe Antwort auf Frage 141.

<sup>2)</sup> „ „ „ „ 54.

möglichst reine Materialien verwendet werden, deren Reinheit zweckmässig jedesmal durch sorgfältige Analysen festgestellt wird. Stark thon- oder eisenhaltige Kalksteine sind völlig anzuschliessen, weil dieselben das Hydrat nicht in jener freien Form liefern, welche für eine möglichst völlige Umwandlung desselben bei der Einwirkung des Chlors erforderlich ist.

Figur 12.

**Erkl. 856.** Es hat sich nämlich gezeigt, dass der gelöschte Kalk am leichtesten und am meisten Chlor aufnimmt, wenn derselbe ungefähr 6–8 % Wasser enthält.

**Erkl. 857.** Das zur Gewinnung von Chlorkalk dienende Chlor darf kein Salzsäuregas enthalten, weil dieses mit dem gelöschten Kalk sich zu Chlorkalium umsetzen und durch das letztere der Chlorkalk stark hygroskopisch würde.

**Erkl. 858.** Um das Chlor für die Chlorkalkbereitung gleichzeitig zu trocknen, zu kühlen und von mitgerissenen Salzsäuredämpfen zu befreien, werden zwischen dem Chlorentwickler und den Chlorkalkkammern grosse thönerne oder bleierne Behälter eingeschaltet, in denen das Gas längere Zeit verweilt; auf diese Weise kühlt es sich ab, und gleichzeitig kondensieren sich die in demselben etwa vorhandenen Wasserdämpfe sowie das Salzsäuregas.

**Erkl. 859.** Da die Absorption des Chlors unter Selbsterwärmung vor sich geht, bei einer über 80° hinaus gehenden Temperatur der Chlorkalk sich aber bereits zu zersetzen anfängt, so muss entweder das Einleiten von Chlor sehr langsam geschehen oder durch Luftzutritt die Temperatur reguliert werden, wofür man nicht vorzieht, nur während der kälteren Monate die Fabrikation des Bleichkalks vorzunehmen, da

Brause versehenen Schlauches solange gleichmässig mit Wasser besprengt, bis die Masse anfängt, unter Erhitzung und Dampfbildung aufzuschwellen. Indem die Masse häufiger umgeschauelt wird und gröbere Stücke, welche sich nur schwer oder gar nicht löschen, beseitigt werden, verwandelt sich der Kalk langsam in feinpulveriges Hydrat, welches

(zur Entfernung von grösseren Stücken) zunächst gesiebt und dann zum Abkühlen in besondere Holzkästen geschafft wird.

Das vor der Behandlung mit Chlor stets auf seinen Wassergehalt<sup>1)</sup> [6 bis 8 %] nochmals geprüfte Hydrat wird dann in 75–100 mm dicken Schichten auf dem Boden grosser Kammern ausgebreitet, welche aus Bleiplatten, aus mit Asphalt bestrichenen Eisenplatten oder aus geteerten Sandsteinplatten bestehen. Dieselben sind ungefähr 20 m lang, 5 m breit und 2 m hoch und besitzen die in nebenstehender Fig. 12 angedeutete Form, falls aus Salzsäure und Braunstein dargestelltes Chlor<sup>2)</sup> verwandt wird. Durch seitlich angebrachte Thüren *TT* wird das Kalkhydrat eingebracht, dasselbe mittelst zackiger Instrumente, sog. Rechen, gerillt, d. h. in egale Furchen gezogen, um so die Oberfläche des gelöschten Kalks zu vergrössern und dem Chlor eine grössere Wirkungsfläche zu bieten. Nachdem die Thüren geschlossen sind, wird durch ein oberhalb der Kammern gelegenes Röhrensystem *R* solange trockenes, kaltes und möglichst salzsäurefreies Chlor eingeleitet, bis alle Luft aus den Kammern verdrängt ist und die gelblich-grüne Farbe des Chlors durch korrespondierende, kleine seitliche Beobachtungsfenster *F* erkannt wird. Die verdrängte Luft sowie das beim Füllen der ersten Kammer entweichende Chlor gelangen durch ein zweites Röhrensystem *R'* in

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 856.

<sup>2)</sup> „ die Erkl. 857, 858 und 859.

dann alle jene Vorsichtsmassregeln nicht erforderlich sind.

**Erkl. 860.** Bei einem sorgfältig überwachten Prozesse wird durchschnittlich das Anderthalbfache vom Gewicht des angewandten Kalkhydrats an Chlorkalk gewonnen.

**Erkl. 861.** Da das Entleeren der Kammern, das „Ausbringen“ des fertigen Chlorkalks, wegen des nicht zu vermeidenden Verstäubens die Gesundheit der Arbeiter schädigt, hat man in neueren Anlagen zweckmässig die Kammern auf Pfeilern ruhend gebaut und lässt durch im Boden der Kammern angebrachte Oeffnungen den Chlorkalk direkt in die zur Verpackung dienenden Fässer gelangen.

**Erkl. 862.** Soll nach *Deacons* Methode gewonnenes, also mit Luft und Stickstoff verdünntes Chlor zur Darstellung von Bleichkalk verwandt werden, so können die obigen Kammern nicht benutzt werden, weil infolge der Verdünnung das Chlorgas zu langsam einwirken würde. Man wendet dann Kammern an, welche verschiedene Etagen in geringem Abstände übereinander enthalten, die so angelegt sind, dass das Chlor in Zickzackbewegung über das auf denselben in äusserst dünnen Schichten ausgebreitete Kalkhydrat strömt. Nur auf diese Weise lässt sich zur Gewinnung von Chlorkalk einigermaßen vorteilhaft das nach *Deacons* Verfahren dargestellte Chlor benutzen. Glatte verläuft jedoch der Prozess bei Anwendung von Chlor aus Braunstein bzw. Manganlauge und Salzsäure.

**Erkl. 863.** Die Fabrikation des Chlorkalks erfolgt meistens in den Sodafabriken, weil die in letzteren als Nebenprodukt auftretenden kolossalen Mengen Salzsäure durch Ueberführung in Chlor und Verwendung des letzteren zur Chlorkalkbereitung gleich an Ort und Stelle vorteilhaft verwertet werden können.

**Erkl. 864.** Die Eigenschaft der wässerigen Chlorkalklösungen, alkalisch zu reagieren, kann nur so erklärt werden, dass dem Chlorkalk Kalkhydrat beigemischt ist, welches bei der Einwirkung von Chlor unverändert geblieben, indem, wie *Bolleys* Ansicht ist, von der entstandenen Bleichverbindung stets ein Teil des Kalkhydrats eingehüllt wird und so dem Chlor nicht zugänglich ist.

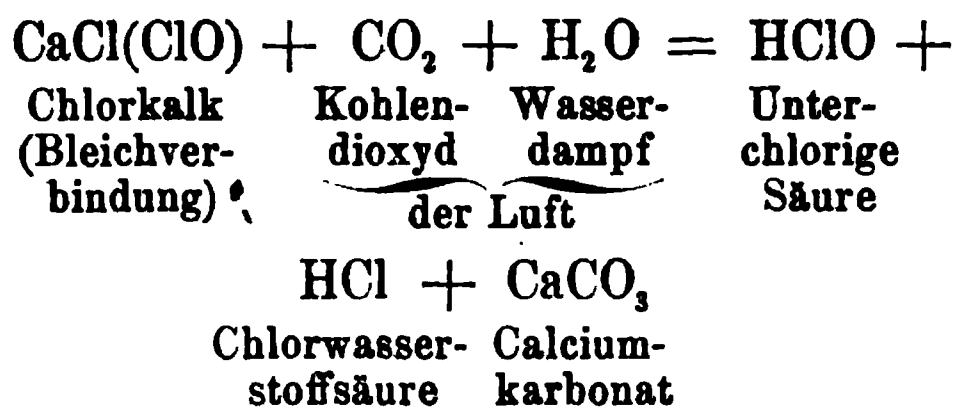
**Erkl. 865.** Uebergiesst man festen Chlorkalk mit wenig Wasser, so erhält man durch Filtration eine Lösung, in welcher viel Chlorcalcium und unterchlorigsaures Calcium, ersteres vorwiegend, enthalten ist. Behandelt man die gleiche Probe nochmals mit wenig Wasser, so überwiegt auch in dieser Lösung das Chlorcalcium, während die Gesamtmenge desselben

eine benachbarte, gleichfalls mit Kalk beschickte Kammer, welche, nachdem die Ein- und Ableitungsröhren der ersten Kammer geschlossen sind, in derselben Weise mit Chlor gefüllt wird u. s. w.

Nach etwa 24 Stunden ist fast das gesamte Chlor absorbiert; nun werden die Thüren geöffnet und, nachdem die Masse gut umgeschauelt und wieder gerillt ist, verschlossen, um von neuem Chlor einzuleiten. Innerhalb 24 Stunden ist dann die Chlorkalkbildung beendet; nachdem der Chlorkalk auf seinen Gehalt<sup>1)</sup> an „wirksamem Chlor“ geprüft worden, wird derselbe herausgekrückt und sofort in hölzerne Fässer verpackt<sup>2)</sup>.

Um auch das nach *Deacons* Methode<sup>3)</sup> darstellbare Chlor zur Chlorkalkfabrikation<sup>4)</sup> zu benutzen, sind an Stelle der obigen Chlorkalkkammern sog. Etagen-kammern zu verwenden.

Der Chlor- oder Bleichkalk bildet ein lockeres, meist infolge schwacher Hygroskopizität etwas feuchtes, chlorähnlich riechendes Pulver, welches sich in etwa 20 Teilen Wasser löst und in Lösung stark alkalische<sup>5)</sup> Reaktion besitzt. Beim Aufbewahren an der Luft zersetzt er sich langsam, indem durch die Einwirkung der atmosphärischen Feuchtigkeit und des Kohlendioxyds unterchlorige Säure frei wird, wie es der folgenden Gleichung entspricht:



In geschlossenen Gefässen, besonders bei direkter Belichtung durch die Sonne, oder bei höherer Temperatur zersetzt sich derselbe schnell, zuweilen mit explosionsartiger Heftigkeit<sup>6)</sup>, gemäss der Gleichung:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 860.

<sup>2)</sup> „ „ 861.

<sup>3)</sup> „ „ 862.

<sup>4)</sup> „ „ 863.

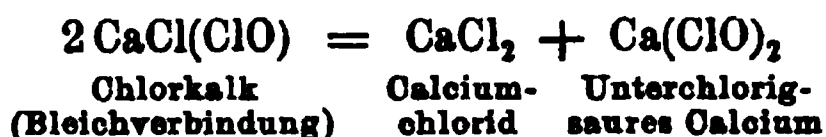
<sup>5)</sup> „ die Erkl. 864 und 865.

<sup>6)</sup> „ Erkl. 866.



und des Calciumhypochlorits hinter dem Gehalt des ersten Auszuges weit zurückbleibt. Erst im dritten bzw. vierten Auszuge der gleichen Probe überwiegt das Hypochlorit, wobei jedoch die Quantität beider äusserst gering ist.

Aus Obigem folgt aber, dass die sog. Bleichverbindung des Chlorkalks in wässriger Lösung gemäss der Gleichung:



in Calciumchlorid und -hypochlorit zerfällt, dass also in wässrigen Lösungen desselben die Gegenwart von unterchlorigsaurem Calcium anzunehmen ist.

**Erkl. 866.** Es empfiehlt sich, um von Explosionen begleitete Zersetzungen des Chlorkalks möglichst zu vermeiden, denselben in nicht zu fest verschlossenen Gefässen an einem dunkeln, mässig warmen Orte aufzubewahren.

**Erkl. 867.** Nach *Lunge* gelten für die Einwirkung von Säuren auf Chlorkalk folgende Regeln:

1). Konzentrierte Säuren im Ueberschuss zersetzen sowohl festen Chlorkalk als dessen Lösungen in der Weise, dass nur freies Chlor auftritt;

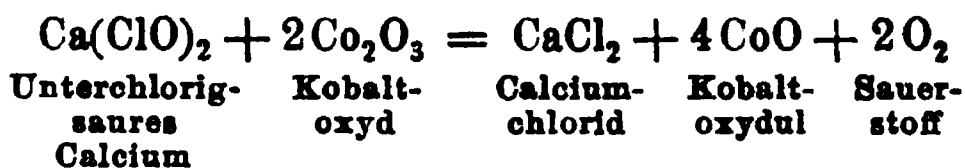
2). bei Vermeidung eines Ueberschusses, d. h. bei Anwendung von weniger Säure als zur völligen Zersetzung erforderlich ist, wirken starke Säuren auf Chlorkalklösungen unter Bildung von Chlor und Unterchlorigsäure, auf verdünnte Lösungen dagegen nur unter Freiwerden von unterchloriger Säure;

3). bei Anwendung von Salzsäure tritt stets nur Chlor auf;

4). Kohlendioxyd entwickelt beim Entstehen in Chlorkalklösungen nur unterchlorige Säure, auf festen, trockenen Chlorkalk wirkt dasselbe gar nicht ein, während es auf feuchten in gleicher Weise wie auf Lösungen einwirkt.

**Erkl. 868.** Die Güte eines Chlorkalks wird nach der Menge Chlor, die bei der Behandlung mit Säuren in Freiheit gesetzt wird, bestimmt, und das in freier Form abscheidbare Chlor als „wirksames Chlor“ bezeichnet. Guter Chlorkalk darf nicht unter 25 % an letzterem enthalten.

**Erkl. 869.** Wird eine wässrige Chlorkalklösung mit geringen Mengen Kobaltoxyd erhitzt, so tritt eine gleichmässige Sauerstoffentwicklung ein, indem entsprechend der Gleichung:

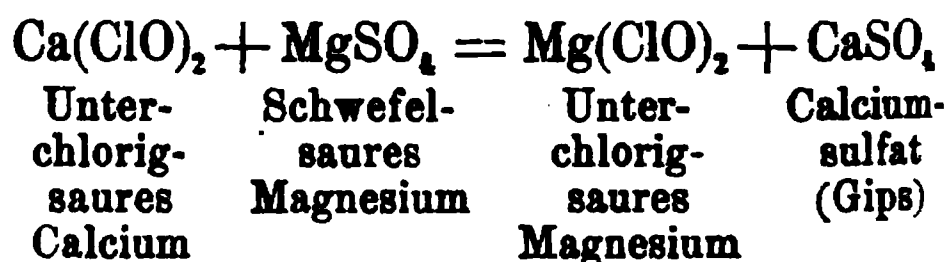


der gesamte Sauerstoff des Calciumhypochlorits und ein Teil des Sauerstoffs vom Kobaltoxyd frei werden, wobei gleichzeitig ersteres in

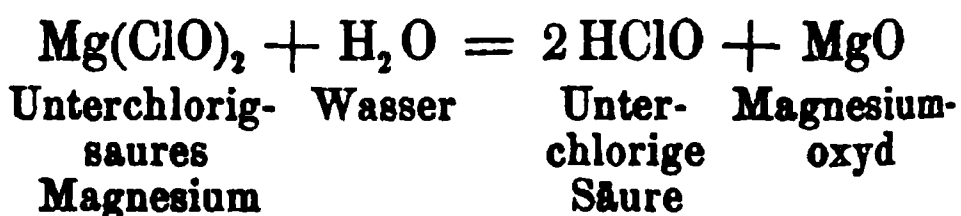


in Chlorcalcium und Sauerstoff. Von Säuren<sup>1)</sup> wird der Chlorkalk unter Bildung von Chlor oder Unterchlorigsäure zerlegt, deren Entstehen einerseits von der Menge und Konzentration der Säuren, andererseits davon abhängt, ob man Chlorkalk in fester Form oder in Lösung anwendet. Auf dieser Eigenschaft des Chlorkalks, in Berührung mit Säuren Chlor<sup>2)</sup> oder Unterchlorigsäure zu entwickeln, beruht die Anwendung desselben in der Bleicherei und als Desinfektionsmittel.

Ausser durch Zusatz von Säuren können die bleichenden Wirkungen des Chlorkalks auch durch Berührung mit gewissen Salzen, wie Magnesiumsulfat, Zinksulfat, Zinkchlorid, überhaupt von solchen Salzen hervorgerufen werden, deren Basen mit Unterchlorigsäure keine beständigen Salze zu liefern vermögen; z. B. entsteht beim Eintragen von schwefelsaurem Magnesium in Chlorkalklösung gemäss der Gleichung:

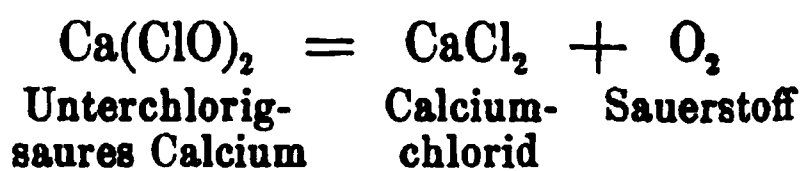


neben schwefelsaurem Calcium (Gips) Magnesiumhypochlorit, welches jedoch nicht beständig ist und entsprechend der Gleichung:



in unterchlorige Säure unter Abscheidung von Magnesiumoxyd zerfällt.

Konzentrierte Chlorkalklösungen entwickeln beim Erhitzen reichliche Mengen Sauerstoffs<sup>3)</sup>, indem folgende Zersetzung stattfindet:



Verdünnte Lösungen dagegen liefern beim

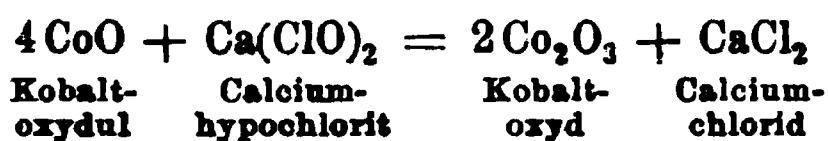
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 867.

<sup>2)</sup> „ „ 868.

<sup>3)</sup> „ „ 869.



Chlorid, letzteres in Oxydul übergehen. Da nun letzteres durch das unterchlorigsaure Calcium im Sinne der Gleichung:

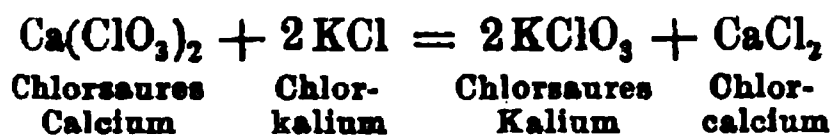


wieder zu Oxyd oxydiert wird und von neuem auf das Hypochlorit nach ersterer Gleichung unter Sauerstoffentwicklung einzuwirken vermag, so genügt eine kleine Menge Kobaltoxyd, um grosse Mengen Chlorkalklösung unter Sauerstoffentwicklung zu zersetzen.

In gleicher Weise, wie Kobaltoxyd, lassen sich auch dessen Salze sowie die Oxyde von Mangan, Eisen und Kupfer bezw. deren Salze verwenden.

**Erkl. 870.** Auf dieser Umsetzung beruht die Anwendung des Chlorkalks zur Darstellung von chlorsaurem Kalium nach *Liebigs* Verfahren <sup>1)</sup>:

Man sättigt den aus 3 Molekulan Kalkhydrat und 1 Molekul Kaliumchlorid bestehenden Brei mit Chlorgas, erhitzt zum Sieden und filtriert. Das Kaliumchlorat, welches sich aus dem Filtrat direkt ausscheidet, bildet sich hierbei in folgender Weise: Beim Einleiten von Chlor in Kalkmilch entsteht Calciumhypochlorit; dieses verwandelt sich in der Wärme in Chlorat, und auf letzteres wirkt bei der Siedetemperatur das Chlorkalium ein, indem nach der Gleichung:

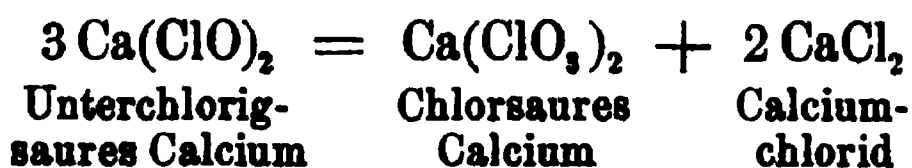


neben Chlorcalcium chlorsaures Kalium entsteht.

**Erkl. 871.** Zum Bleichen wendet man wässrige Lösungen von Chlorkalk bei Gegenwart von Säuren an. Die Menge der letzteren ist von Wichtigkeit, weil bei überschüssiger Säure Chlor, bei weniger Säure unterchlorige Säure frei wird, die beide bleichend wirken. Man verfährt gewöhnlich so, dass man die zu bleichenden Stoffe abwechselnd in einen wässrigen Chlorkalkauszug (Chlorkalkbad), dann in angesäuertes Wasser (Säurebad) eintaucht. Zuletzt muss man mittelst einer Sodalösung (im Sodabad) die Säure abstumpfen und schliesslich in einem Bad von unterschwefligsaurem Natrium (sog. Antichlorbad) die letzten Spuren Chlor, Unterchlorigsäure bezw. Salzsäure entfernen. Werden letztere Vorsichtsmassregeln ausser Acht gelassen, so werden die gebleichten Gegenstände leicht mürbe. Letzteres kann aber auch eintreten, wenn das Chlorkalk- oder Säurebad zu konzentriert genommen wird.

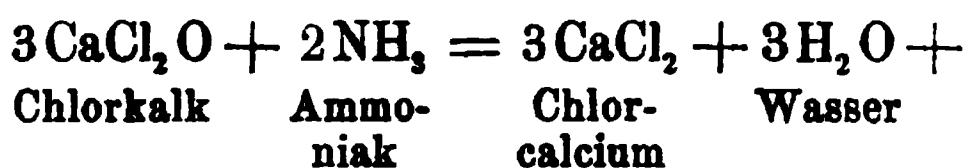
In den Fällen, wo man nur mit unterchloriger Säure bleichen will, zersetzt man die Chlorkalklösung, in welcher die zu bleichende Ware eingehängt ist, durch Einleiten von Kohlendioxyd oder durch Zusatz gewisser Salze (Magnesium-

Erhitzen keinen Sauerstoff; in diesem Falle tritt gemäss der Gleichung:



Umwandlung desselben in chlorsaures Calcium <sup>1)</sup> und Calciumchlorid ein.

Beim Erhitzen von Chlorkalk mit Ammoniak findet im Sinne der Gleichung:



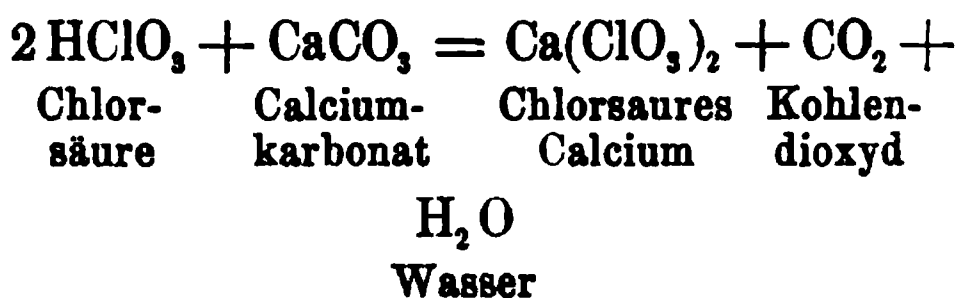
2 N  
 Stickstoff

unter Bildung von Chlorcalcium eine lebhaft Stickstoffentwicklung statt.

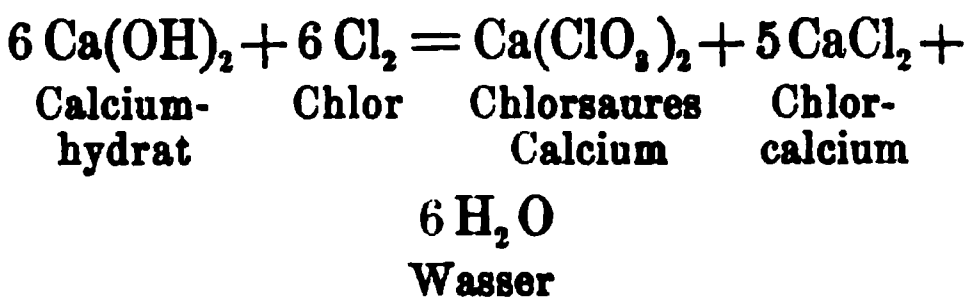
Der Chlorkalk findet hauptsächlich Anwendung beim Bleichen <sup>2)</sup> von leinenen und baumwollenen Stoffen, sowie von Papier; ausserdem dient er als Desinfektionsmittel <sup>3)</sup> zur Zerstörung von Riechstoffen, Krankheitsüberträgern u. s. w.

2). Das **chlorsaure Calcium** oder Calciumchlorat =  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$  entsteht:

a). durch Neutralisieren von wässriger Chlorsäure <sup>4)</sup> mit Calciumkarbonatpulver im Sinne der Gleichung:



b). beim Einleiten von gasförmigem Chlor in heissen Kalkbrei <sup>5)</sup> entsprechend der Gleichung:



Dasselbe <sup>6)</sup> kristallisiert in prismatischen, wasserhaltigen, zerfliesslichen

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 870.

<sup>2)</sup> „ „ 871.

<sup>3)</sup> „ „ 872.

<sup>4)</sup> „ „ 873.

<sup>5)</sup> „ „ 874.

<sup>6)</sup> „ die Erkl. 875 und 876.

<sup>1)</sup> Siehe Antw. auf Frage 56.



legt und beim Aufbewahren weniger schnell zersetzt. *Lunge* hat dieser Verbindung die Bezeichnung: Jodkalk verliehen, um die nahe Verwandtschaft derselben zum Chlorkalk auszudrücken.

**Erkl. 879.** 100 Teile Wasser lösen bei 18° nur 0,22 Teile jodsaures Calcium.

**Erkl. 880.** Von der Ueberjodsäure sind folgende Calciumsalze bekannt:

- 1). Monocalciumperjodat oder metahyperjodsaures Calcium . . . . =  $\text{Ca}(\text{JO}_4)_2$ ,
- 2). Dicalciumperjodat . . . =  $\text{Ca}_2\text{J}_2\text{O}_9$ ,
- 3). Pentacalciumperjodat oder dimesohyperjodsaures Calcium . . . =  $\text{Ca}_5(\text{JO}_6)_2$ .

Dieselben besitzen nur theoretisches Interesse.

von der Formel:  $\text{Ca}(\text{JO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , welche in kaltem Wasser ziemlich schwer<sup>1)</sup>, in heissem Wasser etwas leichter löslich, in Alkohol aber völlig unlöslich sind.

Auch von der Ueberjodsäure<sup>2)</sup> sind einige Salze dargestellt, aber nicht eingehender untersucht.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 879.

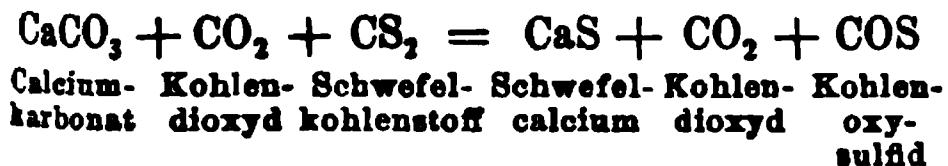
<sup>2)</sup> „ „ 880.

## 79). Ueber die Verbindungen des Calciums mit Schwefel, über die Calciumsulfide.

**Frage 213.** Was ist über die Sulfide des Calciums anzuführen?

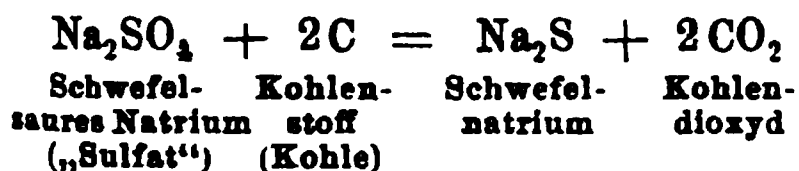
**Erkl. 881.** Von den nebenstehenden Schwefelverbindungen ist bis jetzt nur das Monosulfid in fester Form bekannt; die anderen beiden, das Vierfach- und Fünffachschwefelcalcium, scheinen nur in Lösung existenzfähig zu sein.

**Erkl. 882.** Das nach nebenstehenden Methoden gewonnene Schwefelcalcium ist nie absolut rein; so enthält das durch Glühen von Aetzkalk im Schwefelwasserstoffstrom gewonnene Produkt stets unveränderten Kalk, und dem durch Glühen von Gips und Kohle erhaltenen Sulfid sind stets grössere oder kleinere Mengen von Kohle und nicht angegriffenem Calciumsulfat beigemengt. Um es in ganz reiner Form darzustellen, erhitzt man nach *Schöne* kohlenaures Calcium in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoffgas zum Glühen, wobei ersteres gemäss der Gleichung:



in Calciummonosulfid übergeführt wird.

**Erkl. 883.** Das Schwefelnatrium selbst bildet sich in den Sulfatöfen zunächst durch Einwirkung von Kohle auf das schwefelsaure Natrium („Sulfat“) im Sinne der Gleichung:

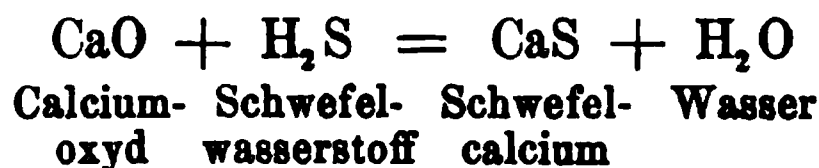


**Antwort.** Dargestellt sind folgende Schwefelverbindungen<sup>1)</sup> des Calciums:

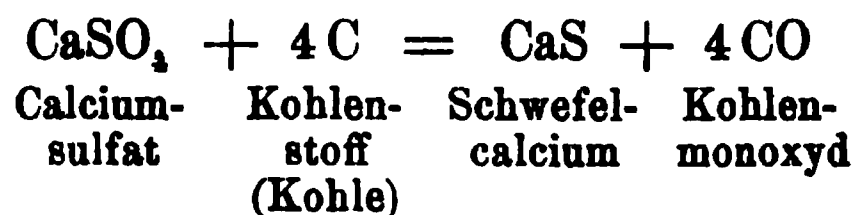
- a).  $\text{CaS}$  = Einfachschwefelcalcium,
- b).  $\text{CaS}_4$  = Vierfachschwefelcalcium,
- c).  $\text{CaS}_5$  = Fünffachschwefelcalcium.

1). Das Einfachschwefelcalcium, Calciumsulfuret oder Calciummonosulfid =  $\text{CaS}$  bildet sich<sup>2)</sup>:

a). beim Erhitzen von Kalk bis zum Glühen in einem Schwefelwasserstoffstrom nach der Gleichung:



b). durch Glühen eines Gemenges von Calciumsulfat (Gips) und Kohle entsprechend der Gleichung:



c). beim *Leblanc*schen Sodaprozess als Nebenprodukt in gewaltigen Mengen durch Glühen von Schwefelnatrium<sup>3)</sup> und Cal-

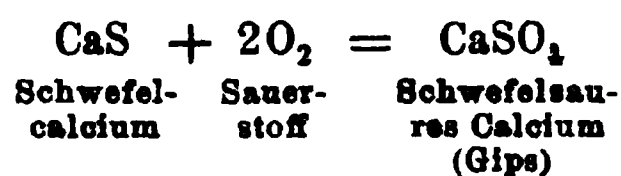
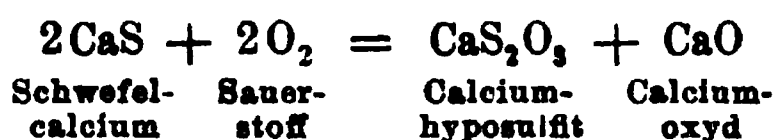
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 881.

<sup>2)</sup> „ „ 882.

<sup>3)</sup> „ „ 883.

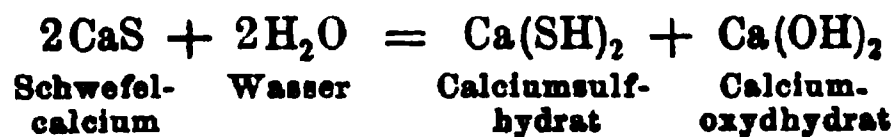
**Erkl. 884.** 1 Teil Calciummonosulfid löst sich bei 12,6° in 12500 Teile Wasser.

**Erkl. 885.** An der Luft erleidet das Schwefelcalcium zum Teil noch andere Zersetzungen, indem es in Calciumhyposulfit und schwefelsaures Calcium unter Sauerstoffaufnahme übergeht. Diese Umsetzungen entsprechen den Gleichungen:



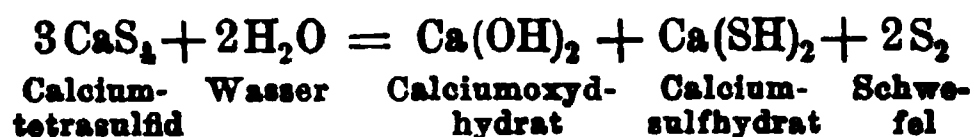
**Erkl. 886.** Ueber die Eigenschaften und Nutzbarmachung des beim *Leblancs*chen Soda-prozess auftretenden Calciummonosulfids vergl. Antw. auf Frage 120 sowie die Erkl. 362—364.

**Erkl. 887.** Wenn man Calciummonosulfid mit weniger als 3 Atomen Schwefel erhitzt, bildet sich niemals ein Di- oder Trisulfid, vielmehr sogleich Tetrasulfid, in das natürlich nur ein Teil des Monosulfids übergeht, während der Rest desselben von dem Wasser gemäss der Gleichung:

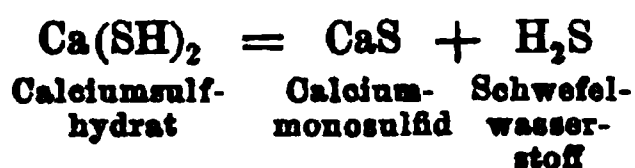


in Calciumsulf- und Calciumoxydhydrat übergeführt wird.

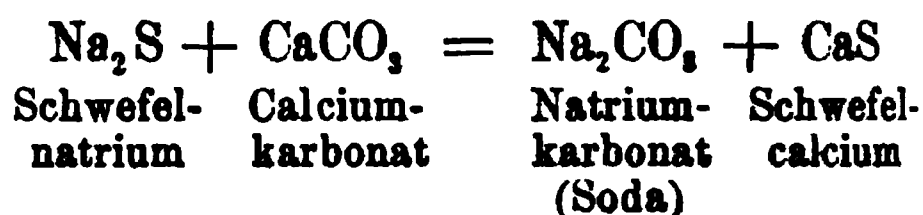
**Erkl. 888.** Die Zersetzung, welche das Calciumtetrasulfid in konzentrierter, wässriger Lösung, also auch beim Eindampfen erleidet, verläuft im Sinne der Gleichung:



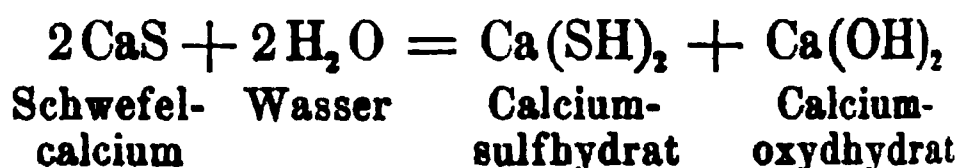
Unter Abscheidung von Schwefel bildet sich dabei eine Lösung von Calciumoxydhydrat und Calciumsulfhydrat, von denen letzteres meist weiter unter Schwefelwasserstoffentwicklung in Monosulfid übergeht:



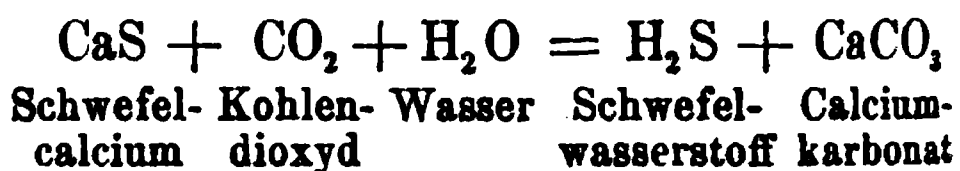
ciumkarbonat in den sog. Sulfatöfen nach folgender Gleichung:



Dasselbe bildet in reiner Form eine fast weisse, nur schwach gelblich gefärbte Masse, welche in ausgezeichneter Weise die Eigenschaft der Phosphoreszenz zeigt. Es ist in Wasser sehr schwer löslich<sup>1)</sup>, wird von demselben in der Wärme — aber erst nach längerem Kochen — aufgelöst unter Bildung eines Gemisches von Calciumsulf- und Calciumoxydhydrat gemäss der Gleichung:



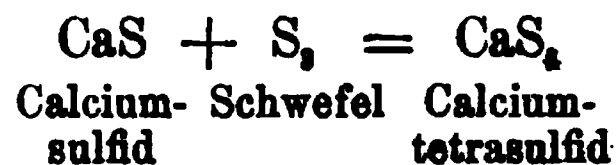
Beim Liegen an der Luft zersetzt<sup>2)</sup> es sich unter Auftreten von Schwefelwasserstoffgeruch, indem es von dem atmosphärischen Kohlendioxyd und Wasserdampf entsprechend der Gleichung:



langsam in Karbonat übergeführt wird. Auch durch Erwärmen mit nicht zu konzentrierten Lösungen von kohlensauren Alkalien wird es<sup>3)</sup> in Karbonat verwandelt.

Bei der Einwirkung von Säuren wird es unter Schwefelwasserstoffentwicklung in das Salz der betreffenden Säure übergeführt.

2). Das Vierfachschwefelcalcium oder Calciumtetrasulfid =  $\text{CaS}_4$  entsteht, wenn Calciummonosulfid mit 3 Atomen Schwefel<sup>4)</sup> in Wasser erhitzt wird; gemäss der Gleichung:



geht ersteres langsam in Lösung. Aus dieser kann das Tetrasulfid durch Ein-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 884.

<sup>2)</sup> " " 885.

<sup>3)</sup> " " 886.

<sup>4)</sup> " " 887.

**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

Bemerkt sei hier nur:

- 1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.
- 2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.
- 3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.
- 4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem Abonnementspreise von 25 Pfg. pro Heft.
- 5). Die Reihenfolge der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.
- 6). Das Werk enthält Alles, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.
- 7). Das Werk ist ein praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch für Lehrer und Examinatoren, das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch für Fachleute und Techniker jeder Art.
- 8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

---

 Das vollständige

## **Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte**

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

---

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.

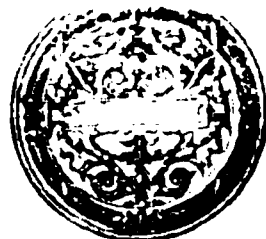




932. Heft.

Preis  
des Heftes  
**25 Pf.**

**Chemie**  
und chemische Technologie.  
Zweiter Band.  
Forts. v. Heft 923. — Seite 273—288.  
Mit 1 Figur.



**Vollständig gelöste**  
**Aufgaben-Sammlung**

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —  
mit  
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten  
erläutert durch  
**viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,**  
aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für  
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.  
zum einzig richtigen und erfolgreichen  
Studium, zur Forthilfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung  
der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse  
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

**Chemie und chem. Technologie**

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Zweiter Band.

Fortsetzung von Heft 923. — Seite 273—288. Mit 1 Figur.

**Inhalt:**

Ueber die Verbind. des Calciums mit Schwefel u. Wasserstoff. — Ueber das Calciumsulfhydrat. — Ueber die Verbind. des Calciums mit Schwefel und Sauerstoff. — Ueber die Verbind. des Calciums mit Phosphor und Sauerstoff, die phosphorsauren Calciumsalze. — Ueber die Calciumsalze der Arsen- und Arsenigsaure. — Ueber die Calciumsalze der Kieselsäure. — Ueber das Magnesium. — Ueber die Darstellung und die Eigenschaften des Magnesiums im allgemeinen.

Stuttgart 1891.

Verlag von Julius Maier.

**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

# PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25  $\mathfrak{S}$  pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwickelung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Theile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen etc.

Die Schüler, Studirenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkheit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Theils der mathematischen Disciplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit übrig bleibt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehalten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

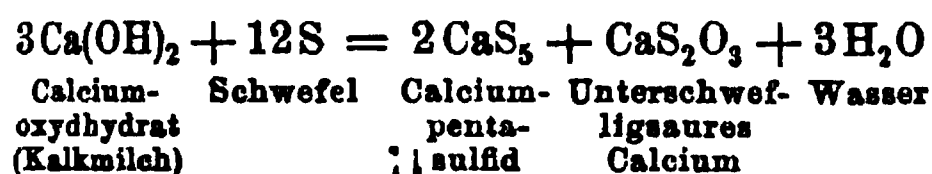
Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapital lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

**Stuttgart.**

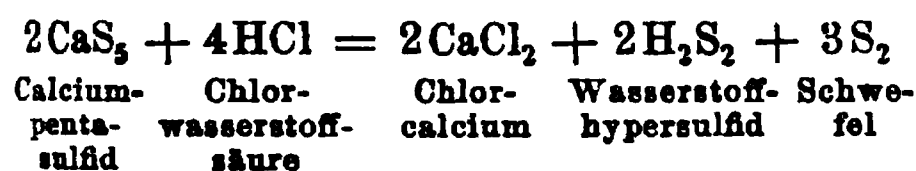
**Die Verlagshandlung.**

**Erkl. 889.** Beim nicht zu langen (vgl. Bd. I Erkl. 1404) Kochen von Kalkmilch mit Schwefel wird entsprechend der Gleichung:



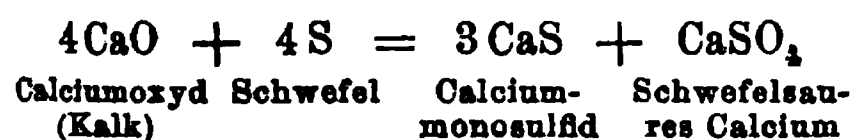
eine Auflösung von Calciumpentasulfid erhalten, welche ausserdem noch unterschwefligsaures Calcium enthält<sup>1)</sup>.

**Erkl. 890.** Lässt man umgekehrt die Calciumpentasulfidlösung in überschüssige verdünnte Säure, z. B. Salzsäure fliessen, so bildet sich im Sinne der folgenden Gleichung:



Wasserstoffhypersulfid, neben welchem Schwefel und Calciumchlorid entstehen.

**Erkl. 891.** Kalkschwefelleber (*Hepar sulfuris calcareum* oder *Calcarea sulfurata*) bildet sich, wenn 1 Gewichtsteil fein gepulverter, gebrannter Kalk mit  $\frac{1}{2}$ —1 Gewichtsteil Schwefelpulver in verschliessbaren Tiegeln langsam bis zum Glühen erhitzt und das Gemenge etwa 1 Stunde im Glühen erhalten wird. Dieselbe besteht aus Calciummonosulfid und Calciumsulfat, entsteht also gemäss der Gleichung:

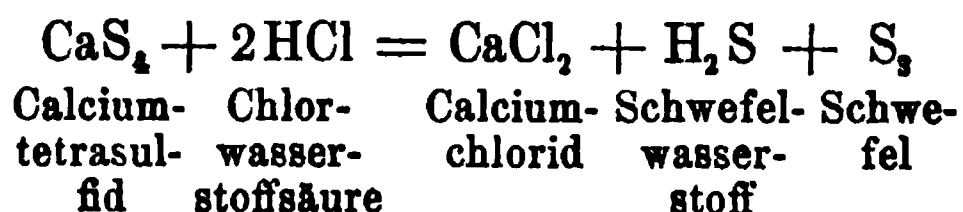


Hinsichtlich der Zusammensetzung unterscheidet sich also die Kalkschwefelleber von der Natron- und Kalischwefelleber dadurch, dass sie keine Polysulfide enthält, welche wegen ihrer Unbeständigkeit nicht darin vorkommen können. Die so gewonnene Kalkschwefelleber bildet eine grau- weisse Masse, welche von Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt wird.

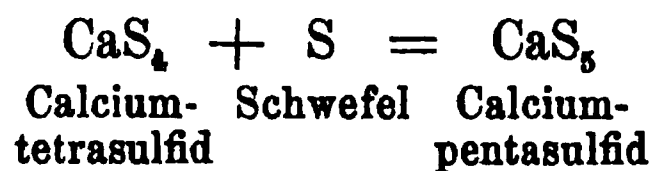
Durch Kochen von Kalkhydrat mit Schwefel und Wasser entsteht eine Lösung von Kalkschwefelleber, welche (vgl. Erkl. 889) Calciumpentasulfid und unterschwefligsaures Calcium enthält.

Die Kalkschwefelleber findet bisweilen in der Medizin Verwendung.

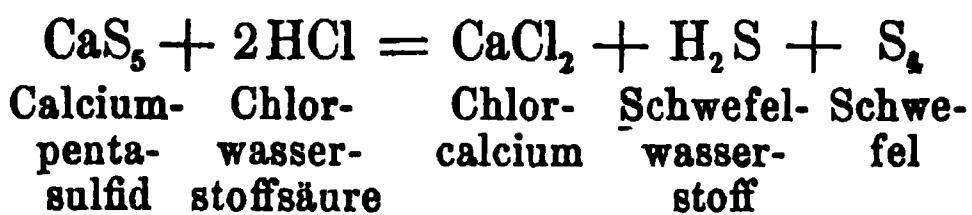
dampfen in kristallisierter Form nicht erhalten werden, weil es sich dabei unter Rückbildung von Monosulfid<sup>1)</sup> zersetzt. Beim Behandeln seiner Lösung mit Schwefel vermag es noch 1 Atom desselben aufzunehmen, wobei es in das auch nur in Lösung bekannte Pentasulfid übergeht. Von Säuren werden seine Lösungen unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Abscheidung von Schwefel zersetzt:



3). Das **Fünffachschwefelcalcium** oder Calciumpentasulfid =  $\text{CaS}_5$  bildet sich beim Erhitzen der Tetrasulfidlösungen mit Schwefel gemäss der Gleichung:



Dasselbe ist auch nur in wässriger Lösung beständig und lässt sich aus letzterer durch Eindampfen nicht in kristallisierter Form erhalten, weil es ähnlich dem Tetrasulfid dabei Zersetzung erleidet. Wird eine Calciumpentasulfidlösung mit Säuren übergossen<sup>2)</sup>, so zersetzt sich das Sulfid unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Abscheidung von sehr fein verteiltem Schwefel (sog. Schwefelmilch) entsprechend der Gleichung:



<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 888 und 889.

<sup>2)</sup> „ Erkl. 890.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 891.

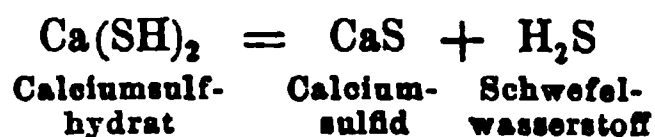
## 80). Ueber die Verbindung des Calciums mit Schwefel und Wasserstoff.

### Ueber das Calciumsulfhydrat.

**Frage 214.** Wie entsteht Calciumsulfhydrat, was ist über seine Eigenschaften und Verwendung zu bemerken?

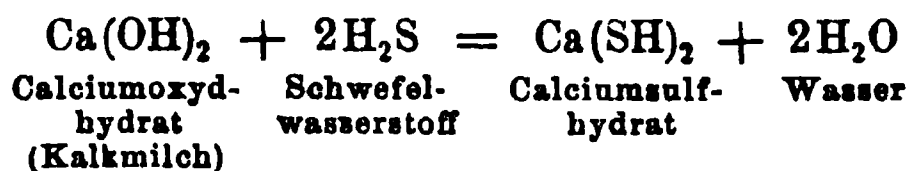
**Erkl. 892.** Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf festen, gelöschten Kalk entsteht gleichfalls Calciumsulfhydrat; demselben bleibt aber stets Calciumoxydhydrat beigemengt.

**Erkl. 893.** Wässrige Calciumsulfhydratlösungen zersetzen sich beim Eindampfen, indem sich Schwefelwasserstoff entwickelt und Calciummonosulfid abscheidet:



**Erkl. 894.** Das Calciumsulfhydrat besitzt sowohl in Lösung als auch (mit Calciumoxydhydrat gemengt) in fester Form (vgl. Erkl. 892) die Eigenschaft, tierische Haare in kurzer Zeit dermassen zu verändern, dass dieselben zu einer Gallerte aufschwellen und sich mittelst eines stumpfen Messers (des sogen. Schabmessers) leicht von der Haut abstossen lassen.

**Erkl. 895.** In der Gerberei benutzt man hauptsächlich den sogen. Gaskalk derjenigen Leuchtgasfabriken, welche zur Reinigung des durch Destillation der Steinkohlen gewonnenen Leuchtgases nicht festen, gelöschten Kalk als Bestandteil der *Lamingschen* Masse verwenden, sondern das rohe Gas behufs Abscheidung des darin enthaltenen Schwefelwasserstoffs mit Kalkmilch gefüllte Behälter passieren lassen, in denen gemäss der Gleichung:



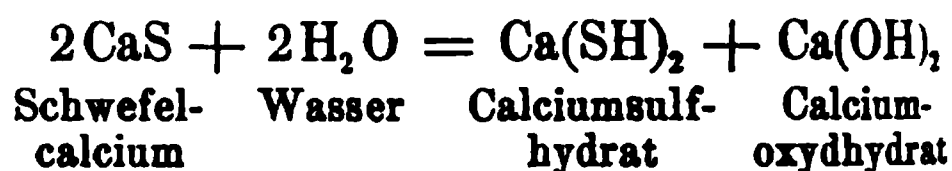
von dem Kalkhydrat das Schwefelwasserstoffgas zurückgehalten wird, indem Calciumsulfhydrat entsteht.

Die als Gaskalk in den Handel kommende Masse enthält Cyancalcium und unverändertes Kalkhydrat, hauptsächlich aber Calciumsulfhydrat. Der Gehalt an letzterem ermöglicht die Anwendung desselben in der Gerberei zum Enthaaren der tierischen Häute.

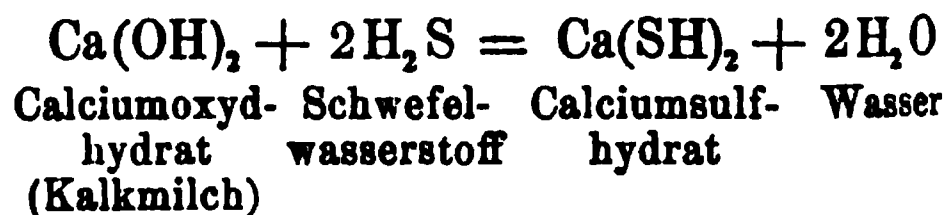
Mit gleichem Erfolg lässt sich auch diejenige breiige Masse verwenden, welche entsteht, wenn durch Kalkbrei Schwefelwasserstoff solange geleitet wird, bis derselbe blaugraue Farbe angenommen hat.

**Antwort.** Das Calciumsulf- oder Calciumthiohydrat =  $\text{Ca(SH)}_2$  bildet sich <sup>1)</sup>:

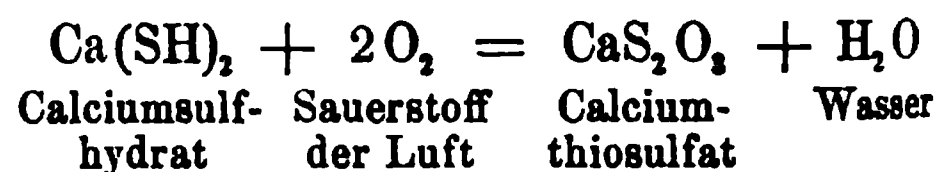
1). beim Erwärmen von Calciumsulfid mit Wasser gemäss der Gleichung:



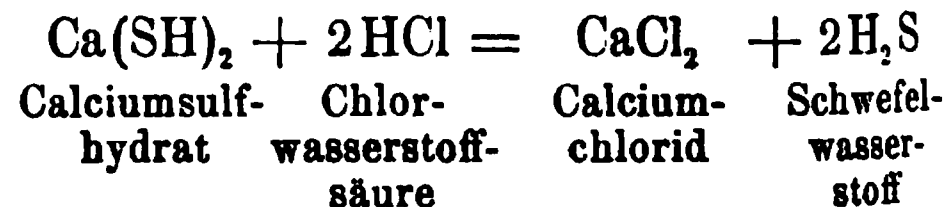
2). beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Kalkmilch:



Dasselbe ist nur in Lösung bekannt. Seine wässrigen Lösungen zersetzen sich beim Erwärmen<sup>2)</sup>, wenn man dieselben behufs Abscheidung von festem Thiohydrat konzentrieren will, unter Entweichen von Schwefelwasserstoff und Bildung von Calciummonosulfid. Es oxydiert sich in Lösung an der Luft langsam unter Sauerstoffaufnahme zu Calciumthiosulfat entsprechend der Gleichung:



Von Säuren, z. B. Chlorwasserstoffsäure, wird es unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zerlegt:



Das Calciumsulfhydrat findet ausgedehnte Anwendung in der Gerberei<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 892.

<sup>2)</sup> " " 893.

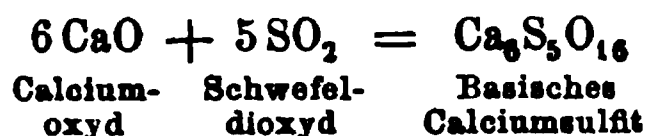
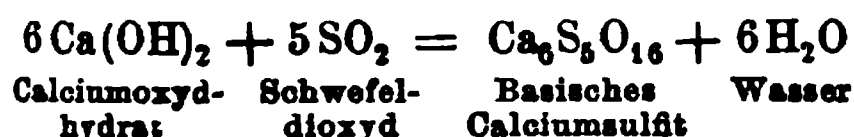
<sup>3)</sup> " die Erkl. 894, 895 und 896.

**Erkl. 896.** Das von den Orientalen unter dem Namen „Rhusma“ vielfach gebrauchte Mittel, welches zur Entfernung des Kopf- und Barthaars dient, besteht aus einer salbenartigen Mischung von 1 Teil Schwefelarsen und 2—3 Teilen gelöschtem Kalk. Dasselbe wurde lange Zeit auch in der Gerberei benutzt, findet aber hier jetzt nur noch selten, höchstens zum Enthaaren sehr dünner, zarter tierischer Häute Anwendung. Im übrigen ist es vollständig durch das Calciumsulfhydrat verdrängt.

## 81). Ueber die Verbindungen des Calciums mit Schwefel und Sauerstoff.

**Frage 215.** Was ist über die wichtigeren schwefelsauren Calciumsalze zu bemerken?

**Erkl. 897.** Lässt man Schwefeldioxydgas auf reines, also wasserfreies, Kalkhydrat einwirken oder leitet man getrocknetes Schwefeldioxyd über gebrannten Kalk, welcher auf etwa 400° erhitzt ist, so entsteht ein basisches Salz von der Zusammensetzung:  $\text{Ca}_6\text{S}_5\text{O}_{16}$ , dessen Bildung im Sinne der Gleichungen:



erfolgt.

**Erkl. 898.** Beim Vermischen wässriger Lösungen von Chlorcalcium und Natriumsulfit scheidet sich das entstandene schwefligsaure Calcium infolge seiner Schwerlöslichkeit sofort aus.

**Erkl. 899.** Mit 2 Molekulan Wasser kristallisiert das Calciumsulfit in sechsseitigen Prismen.

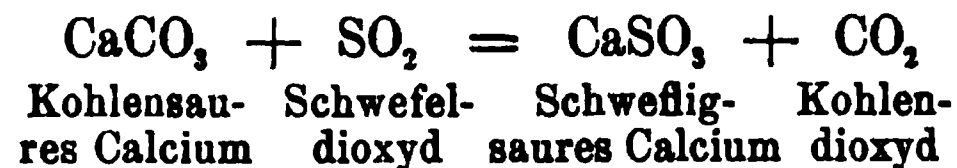
**Erkl. 900.** Durch Eindampfen der Lösung von schwefligsaurem Calcium in Schwefligsäure lässt sich das saure Calciumsulfit  $= \text{CaH}_2(\text{SO}_3)_2$  nicht in fester Form gewinnen; selbst bei vorsichtigem Verdunstenlassen solcher Lösungen über Schwefelsäure im Vakuum scheidet sich

**Antwort.** Von Wichtigkeit sind die folgenden schwefelsauren Calciumsalze:

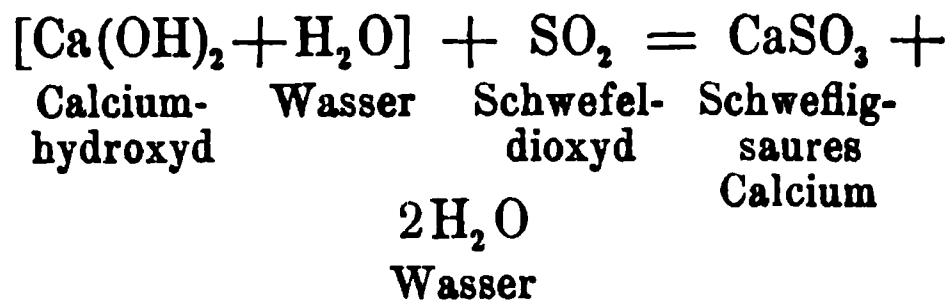
- a).  $\text{CaSO}_3$  = schwefligsaures Calcium,
- b).  $\text{CaSO}_4$  = schwefelsaures Calcium,
- c).  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  = unterschwefligsaures Calcium.

1). Das schwefligsaure Calcium oder Calciumsulfit  $= \text{CaSO}_3$  wird unter anderem gewonnen:

a). beim Durchleiten von Schwefeldioxyd durch Wasser, in welchem feingepulvertes Calciumkarbonat suspendiert ist. Unter Kohlendioxydentwicklung bildet es sich hierbei gemäss der Gleichung:



b). durch Ueberleiten von Schwefeldioxydgas über gelöschten Kalk<sup>1)</sup>, welcher 1 Molekul Wasser enthält:



c). beim Vermischen wässriger Lösungen von Chlorcalcium und schwefligsaurem Natrium<sup>2)</sup> im Sinne der Gleichung:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 897.

<sup>2)</sup> „ „ 898.



unter Freiwerden von Schwefeldioxyd das neutrale wasserhaltige Salz  $= \text{CaSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  aus. Demnach scheint das saure schwefligsaure Calcium nur in Lösung existenzfähig zu sein.

**Erkl. 901.** Das schwefelsaure Calcium findet sich in der Natur sowohl wasserhaltig als wasserfrei. In ersterer Form bildet es den monoklin kristallisierenden, durch charakteristische Zwillingsbildung ausgezeichneten eigentlichen Gips oder Gipspat von der Formel:  $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  und dem spezifischen Gewicht 2,33, ferner den kristallinen Gips, den faserig-kristallinen Faser-gips, den körnig-kristallinen Alabaster (weiss) und Gipsstein (grau). Dahin gehört auch das sog. Marienglas, welches durch seine ausserordentlich grosse Spaltbarkeit nach einer Richtung charakterisiert ist. Das wasserfreie Calciumsulfat ( $\text{CaSO}_4$ ) führt die mineralogische Bezeichnung: Anhydrit. Es kommt gleichfalls — aber rhombisch — kristallisiert vor, besitzt das spezifische Gewicht 2,96 und findet sich auch in körnigen und faserigen Varietäten.

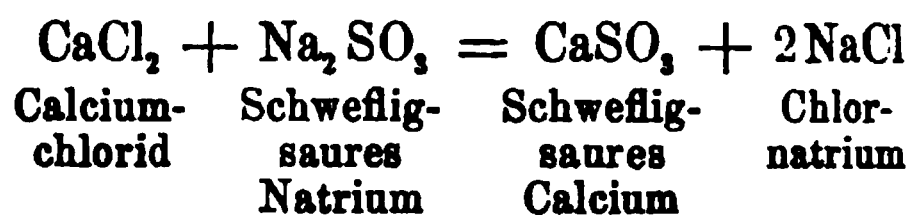
Gips und Anhydrit werden meistens zusammen angetroffen und fast stets in Gemeinschaft mit Kochsalz.

**Erkl. 902.** 1 Teil Gips löst sich bei mittlerer Temperatur etwa in 400 Teilen Wasser; leichter ist derselbe in Salmiak- und anderen Ammonsalzlösungen, sowie besonders in Natriumthiosulfatlösungen löslich. Auch in verdünnten Säuren ist seine Löslichkeit eine etwas grössere. Infolge dieser Löslichkeit bei Gegenwart gewisser Salze oder Säuren findet sich der Gips im Wasser und bedingt (zusammen mit Calciumkarbonat) die sog. Härte desselben.

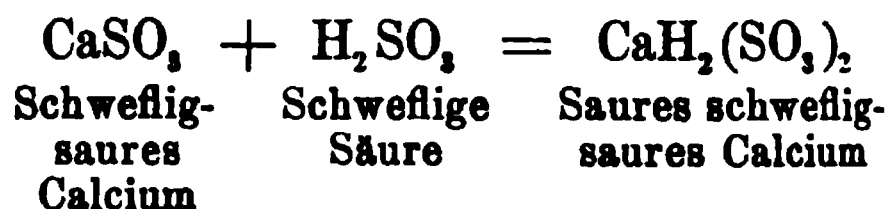
**Erkl. 903.** Wird pulverisierter Gips in einer eisernen Schale erhitzt, so kommt das Pulver in eine wellenförmige Bewegung (es „kocht“), in derselben Weise, wie es bei Flüssigkeiten der Fall ist. Gleichzeitig entweichen die 2 Moleküle Kristallwasser.

**Erkl. 904.** Für die Darstellung des gebrannten Gipses ist es von grosser Wichtigkeit, ein zu hohes Erhitzen zu vermeiden, da ersterer nach dem Anrühren mit Wasser umso leichter erstarrt, je niedriger die Temperatur beim Entwässern war. Zum Brennen des Gipses dienen Oefen, welche den Kalköfen<sup>1)</sup> ähnlich konstruiert sind. Das gebrannte Produkt (der „gebrannte Gips“) kommt nach dem Pulverisieren direkt in den Handel und findet hauptsächlich zur Bereitung von Kunstgegenständen, von Formen in der Porzellanindustrie, von Gipsfussböden (sog. Gipsestrich) u. s. w. Anwendung.

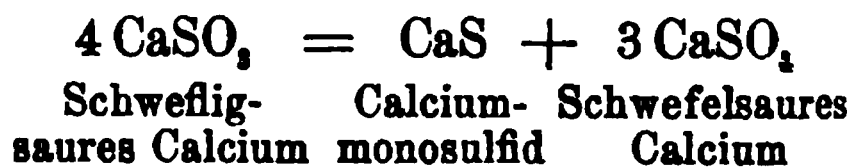
<sup>1)</sup> Siehe Fig. 11.



Dasselbe bildet eine kristallinische<sup>1)</sup>, weisse, wasserhaltige Masse, welche sich in Wasser sehr schwer löst. Von wässriger Schwefligsäure wird es leicht gelöst, indem sich gemäss der Gleichung:

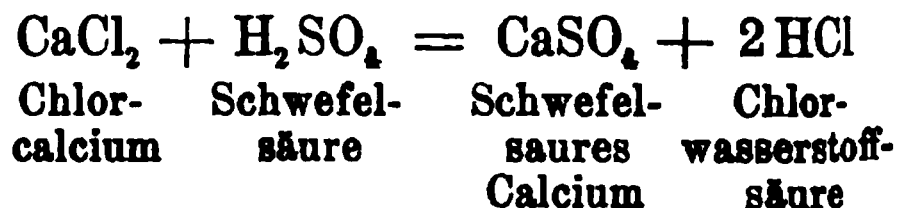


wahrscheinlich ein saures Salz<sup>2)</sup> bildet, welches, wie die meisten sauren Salze, in Wasser leicht löslich ist. Beim Erhitzen verliert es erst gegen 150° das Wasser, bei höherer Temperatur verwandelt es sich in ein Gemisch von Calciummonosulfid und Calciumsulfat entsprechend der Gleichung:



Technische Verwendung finden vielfach wässrige Auflösungen von schwefligsaurem Calcium in Schwefligsäure in der Bierbrauerei zum Konservieren des Bieres und in der Papierfabrikation zur Reindarstellung von sog. Holzzellstoff, der ein wichtiges Papiersurrogat bildet.

2). Das **schwefelsaure Calcium** oder Calciumsulfat  $= \text{CaSO}_4$ , welches wasserhaltig als Gips und wasserfrei als Anhydrit in grossen Mengen natürlich<sup>3)</sup> vorkommt, bildet<sup>4)</sup> sich allgemein auf Zusatz von Schwefelsäure zu den nicht allzu verdünnten Calciumsalzlösungen gemäss der Gleichung:



Hierbei scheidet es sich als wasserhaltiges, fein kristallinisches Pulver von der Zusammensetzung:  $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 899.

<sup>2)</sup> „ „ 900.

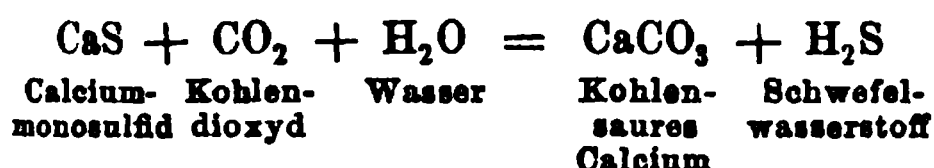
<sup>3)</sup> „ „ 901.

<sup>4)</sup> „ „ 831.



Bei höherer Temperatur entwässerter und infolgedessen teilweise zusammengesinterter Gips zeigt die Eigenschaft, nach dem Anrühren mit Wasser weit langsamer zu erhärten. Solcher Gips, der nach älterer Anschauung die Fähigkeit des Erhärtens überhaupt verloren haben sollte und daher „totgebrannter Gips“ bezeichnet wurde, liefert, freilich erst nach tage- oder gar wochenlangem Stehen, ein alabasterartiges Erhärtungsprodukt von grösserer Schwere und Dichte als bei niedriger Temperatur gebrannter Gips.

**Erkl. 905.** Wie aus Folgendem ersichtlich, wird die Reduktion des Calciumsulfats zu Monosulfid bei Gegenwart von organischen Substanzen verhältnismässig leicht veranlasst. Verschiedene Mineralwasser enthalten Spuren von Gips; beim längeren Lagern derselben in Flaschen tritt häufig in den letzteren deutlicher Geruch nach Schwefelwasserstoff auf, dessen Entstehen nur darauf zurückzuführen ist, dass durch Staubteilchen oder sonstige organische Verunreinigungen der Gips in genannter Weise zu Schwefelcalcium reduziert worden ist, welches von dem Kohlendioxyd des Mineralwassers unter Schwefelwasserstoffentwicklung in kohlensauren Kalk übergeführt wurde, wie es der Gleichung entspricht:



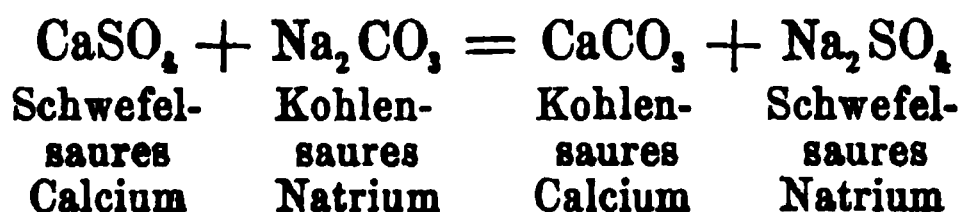
**Erkl. 906.** In neuester Zeit wird der Gips in grossen Mengen zur Bereitung des sogen. Stucks benutzt, welcher aus gebranntem Gips durch Anrühren mit Leimlösung (meist unter Zusatz färbender Substanzen) erhalten wird. Eine solche Masse erstarrt langsam, liefert aber ein äusserst hartes Erstarrungsprodukt. Ausser durch Leimlösung (beim Stuck) lässt sich das Erhärten des gebrannten Gipses auch durch Boraxlösung verzögern, während wieder andere Substanzen, wie Kaliumsulfat (nicht Natriumsulfat) das Festwerden des Gipses beschleunigen.

**Erkl. 907.** Unter Marmorcement versteht man ein Produkt, welches in folgender Weise hergestellt wird:

Gebrannter Gips wird in Stücken mit Alaunlösung getränkt und nach dem Trocknen an der Luft bei geringer Glühhitze nochmals gebrannt. Die so entstandene Masse liefert nach dem Pulverisieren und Anrühren mit Boraxlösung den Marmorcement, ein äusserst wertvolles Stuckmaterial, welches hart und durchscheinend wie Marmor ist.

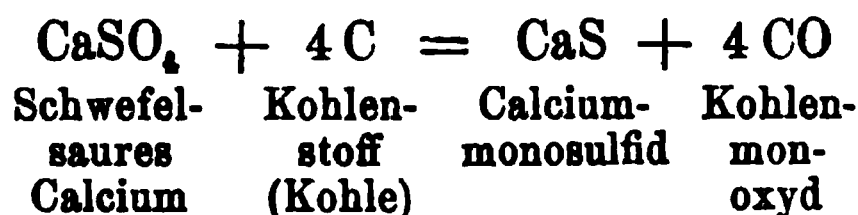
**Erkl. 908.** Die Wirkung des Gipses als Düngemittel beruht nach *Spatzier* hauptsächlich darauf, dass durch denselben Ammonkarbonat, welches bei den im Boden fortgesetzt stattfindenden Verwesungsprozessen sich bildet und infolge seiner Flüchtigkeit in die Luft ent-

aus. Es ist in Wasser ziemlich schwer<sup>1)</sup>, in absolutem Alkohol gar nicht löslich. Beim Erhitzen<sup>2)</sup> [gegen 110°] geht es in wasserfreies Salz, den sogen. gebrannten Gips<sup>3)</sup>, über, dessen ausgedehnte Verwendung darauf beruht, dass er in pulverisierter Form mit Wasser gemengt einen Brei liefert, welcher innerhalb kurzer Zeit zu einer festen Masse erhärtet. In der Rotglut schmilzt der wasserfreie Gips unzersetzt und erstarrt alsdann beim Erkalten in der kristallinen Form des Anhydrits. Von wässrigen Lösungen der kohlensauren Alkalien wird der Gips schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zersetzt und zwar gemäss der Gleichung:



in kohlensaures Calcium verwandelt, neben welchem das Sulfat des betreffenden Alkalis entsteht.

Beim Glühen mit Kohle oder kohlenstoffhaltigen organischen Substanzen geht er in Calciummonosulfid<sup>4)</sup> über:



Das Calciumsulfat, als welches fast ausschliesslich der natürliche Gips benutzt wird, dient zur Herstellung der verschiedenartigsten Kunstgegenstände, zur Bereitung der Gipsfussboden, von Stuck<sup>5)</sup>, Marmorcement<sup>6)</sup> u. s. w. Eine wichtige Anwendung findet derselbe ferner in der Landwirtschaft als Düngemittel<sup>7)</sup>, sowie in der Papierfabrikation als Zusatzfarbe.

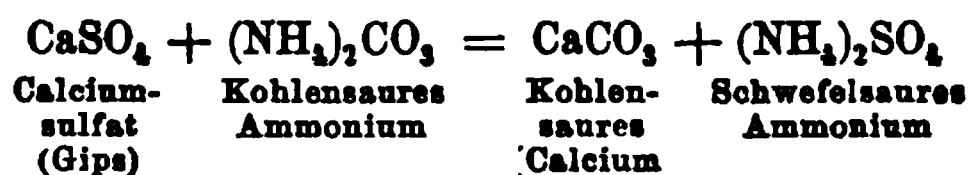
3). Das unterschwefligsaure Calcium oder Calciumthiosulfat =  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  bildet

- 1) Siehe Erkl. 902.
- 2) „ „ 903.
- 3) „ „ 904.
- 4) „ „ 905.
- 5) „ „ 906.
- 6) „ „ 907.
- 7) „ „ 908.

weichen würde, in nichtflüchtiges Ammonsulfat verwandelt wird. Auf diese Weise bleibt der Stickstoff im Boden und kann zum Wachstum der Pflanzen beitragen.

Aus dem gleichen Grunde werden auch Düngergäulen zweckmässig mit Gips bedeckt und in Pferdeställen Gips auf den Boden gestreut, um ebenfalls hier ein Entweichen des kohlensauren Ammons möglichst zu verhindern.

Die Umsetzung, welche das kohlensaure Ammon in Berührung mit Gips erleidet, entspricht folgender Gleichung:



**Erkl. 909.** Der beim Einleiten von Schwefeldioxyd in die Lösung von Calciumpentasulfid und Calciumthiosulfat ausfallende Schwefel wird abfiltriert und von neuem benutzt. Die filtrierte Lösung liefert beim Eindampfen, das wegen der leichten Oxydierbarkeit des Calciumthiosulfats unterhalb 60° stattfinden muss, kristallisiertes unterschweifligsaures Calcium.

**Erkl. 910.** Auch bei der Nutzbarmachung der Sodarückstände nach dem *Mondschen* Verfahren<sup>1)</sup> bildet sich durch Oxydation des in ersteren enthaltenen Calciumsulfids Calciumthiosulfat.

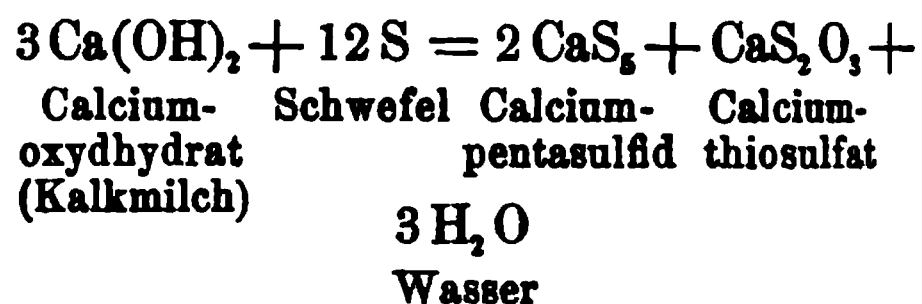
**Erkl. 911.** Das Calciumthiosulfat löst sich bei gewöhnlicher Temperatur bereits in der gleichen Menge Wasser.

**Erkl. 912.** Dithionsaures oder unterschweifelsaures Calcium =  $\text{CaS}_2\text{O}_6$  kristallisiert mit 4 Molekulan Wasser in luftbeständigen Kristallen. Es wird in analoger Weise wie das Baryumsalz erhalten, findet aber keinerlei praktische Verwendung.

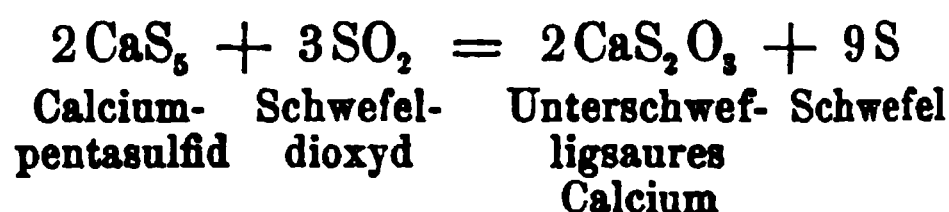
Tri- und tetrathionsaures Calcium sind überhaupt noch nicht dargestellt worden.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 868.

sich, wenn man Kalkmilch mit Schwefel kocht und in diese nach der Gleichung:

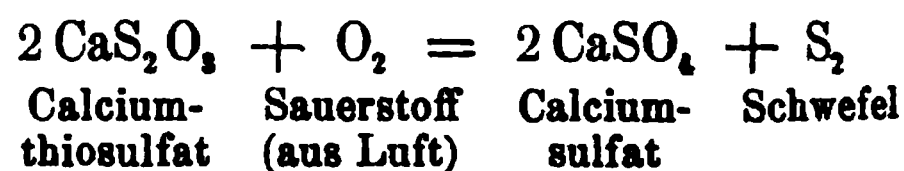


Calciumpolysulfid und unterschweifligsaures Calcium enthaltende Lösung bis zur Sättigung Schwefeldioxyd<sup>1)</sup> einleitet, wodurch auch das Pentasulfid gemäss der Gleichung:



in Calciumthiosulfat<sup>2)</sup> unter Abscheidung von Schwefel verwandelt wird.

Dasselbe kristallisiert mit 6 Molekulan Wasser in triklinen sechsseitigen Säulen. In Wasser ist es sehr leicht löslich<sup>3)</sup>. Schon beim schwachen Erwärmen (60°) wird es zersetzt, indem es unter Schwefelabscheidung im Sinne der Gleichung:



in schwefelsaures Salz übergeht<sup>4)</sup>.

Es dient hauptsächlich zur Darstellung des als Wasser- und Oelfarbe verwandten Antimonzinnobers, eines Gemenges von Antimonoxyd und Schwefelantimon =  $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 2 \text{Sb}_2\text{S}_3$ .

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 909.

<sup>2)</sup> „ „ 910.

<sup>3)</sup> „ „ 911.

<sup>4)</sup> „ „ 912.

## 82). Ueber die Verbindungen des Calciums mit Phosphor und Sauerstoff, die phosphorsauren Calciumsalze.

**Frage 216.** Was ist über die Darstellung, Eigenschaften und Verwendung der wichtigeren phosphorsauren Calciumsalze bemerkenswert?

**Antwort.** Folgende Calciumphosphate sind von besonderer Wichtigkeit:

**Erkl. 913.** Phosphorsaures Calcium kommt mehr oder weniger rein in der Natur sehr verbreitet vor. In Verbindung mit Fluor- oder Chlorcalcium bildet es den Apatit =  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}_2\text{F}(\text{PO}_4)$  resp.  $\text{Ca}_2\text{Cl}(\text{PO}_4)$ , welcher ursprünglich in den ältesten Erdschichten zur Ablagerung gekommen, infolge von Verwitterungsprozessen aber auch in die jüngeren Schichten, selbst in die Ackerkrume, gelangt ist. Mit Calciumkarbonat und Thon gemengt findet es sich in grossen Massen als sog. Phosphorit hauptsächlich in der spanischen Provinz Estremadura, in Deutschland im Lahnthale, bei Amberg in Bayern (hier als sog. Osteolith), ferner in gewissen Eisenerzlagern, z. B. bei Ilsede im Harz. Der aus den Exkrementen vorweltlicher Tiere bestehende Guano von Peru und den Chinchainseln enthält im Mittel 25 % phosphorsaures Calcium und der ihm ähnliche Sombrexit von den westindischen Inseln sogar 65 % desselben.

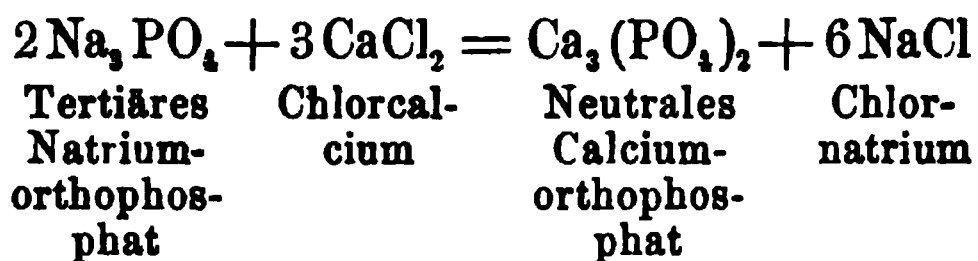
Das phosphorsaure Calcium bildet ferner einen wichtigen Bestandteil der meisten tierischen Organismen. Sowohl in den festen Teilen derselben (Knochen, Zähnen), als in den weichen (Fleisch) und den flüssigen (Blut) findet es sich. Nach genaueren Bestimmungen enthalten z. B. die tierischen Knochen ungefähr 60 %, das sog. Zahnbein 70 % und der Zahnschmelz sogar 90 % Calciumphosphat. Knochenasche, sog. Knochenerde, ist fast reines phosphorsaures Calcium, die Asche der Milch enthält 50 %, die des Eigelbes 20 %, die des Eiweisses und Blutes ungefähr 3 % desselben. Auch in den meisten Pflanzen kommt es vor; die Asche derselben besteht aus einem wechselnden Gemenge von hauptsächlich Calciumphosphat, Magnesium- und Alkaliphosphat neben Calciumkarbonat. Die Pflanzen entnehmen die Phosphorsäure dem Boden, welcher durch die Einwirkung gewisser Salze und Säuren stets Calciumphosphat in mehr oder weniger gelöster Form enthält, und durch die Pflanzen gelangt das phosphorsaure Calcium in den tierischen Körper, welcher es seinerseits zum Aufbau der Knochen u. s. w. verwendet.

**Erkl. 914.** Selbstverständlich werden der Ackerkrume durch die Kulturgewächse grosse Mengen von Phosphorsäure entzogen, für deren Ersatz der praktische Landwirt durch künstliche Düngung sorgen muss. Dazu sind nun an erster Stelle die natürlich vorkommenden Lager von Phosphorit, Sombrexit, der Guano, die durch Brennen der Knochen erhaltene calciumphosphatreiche Knochenasche geeignet. Alle diese Substanzen enthalten aber tertiäres Calciummorthosphat, welches von den Pflanzen nur langsam, erst unter Mitwirkung bestimmter Salze und Säuren, aufgenommen werden kann. Die genannten Materialien werden daher jetzt fast immer, bevor sie zum Düngen der Felder verwandt werden, mit Säuren behandelt und, indem dabei das neutrale Calciummorthosphat

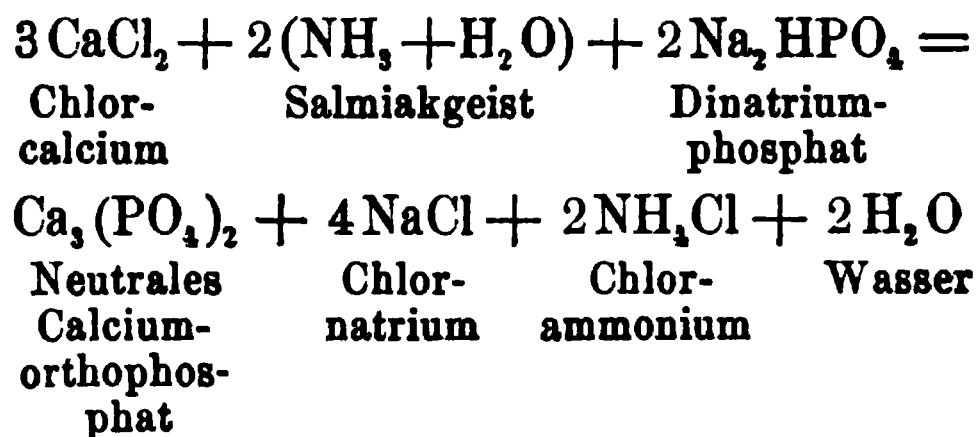
- a).  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  = neutrales  
 b).  $\text{CaHPO}_4$  = einfach-saures  
 c).  $\text{CaH}_2(\text{PO}_4)_2$  = zweifach-saures  
 d).  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  = unterphosphorigsaures Calcium.
- } orthophosphorsaures Calcium,

1). Das neutrale orthophosphorsaure Calcium oder tertiäre Calciummorthosphat<sup>1)</sup> =  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  bildet sich

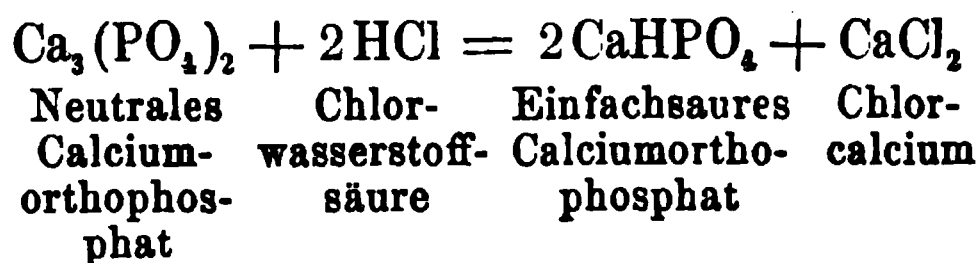
a). durch Wechselersetzung zwischen wässerigen Lösungen von tertiärem Natriumorthosphat und Chlorcalcium gemäss der Gleichung:



b). auf Zusatz von Chlorcalcium und Salmiakgeist zu einer Lösung von gewöhnlichem sog. Dinatriumphosphat entsprechend der Gleichung:



Dasselbe scheidet sich zunächst als gelatinöse Masse aus und bildet nach dem Trocknen ein weisses, dichtes Pulver mit wechselndem Wassergehalt. In Wasser ist es schwer löslich, leichter bei Gegenwart gewisser Salze (z. B. Kochsalz, Salmiak) und in Eiweisslösungen. Von verdünnten Säuren wird es leicht gelöst unter Bildung von sauren Salzen, wobei nach der Menge der betreffenden Säure einfach- oder zweifachsaures Salz gebildet wird:



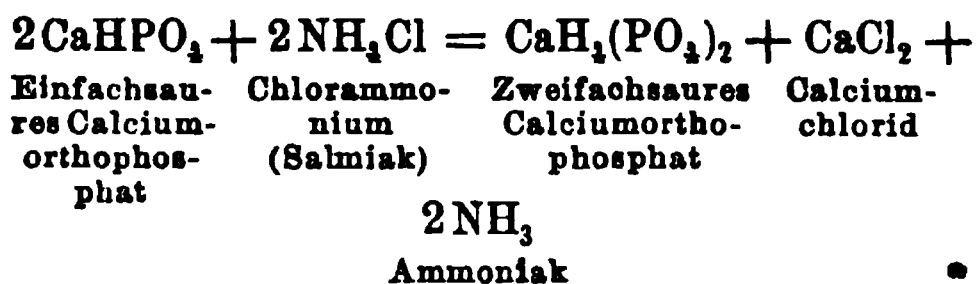
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 913.

in saures Salz übergeführt wird, löslich gemacht („aufgeschlossen“).

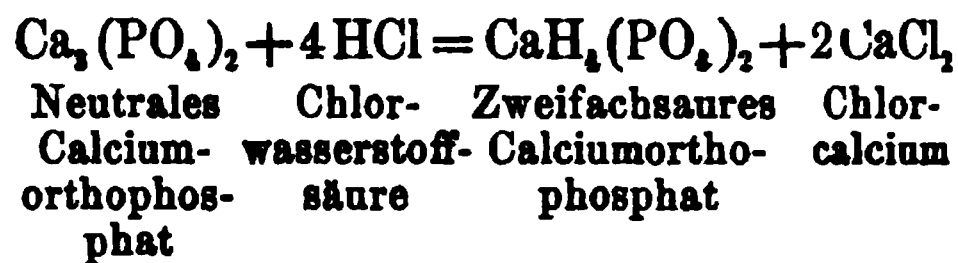
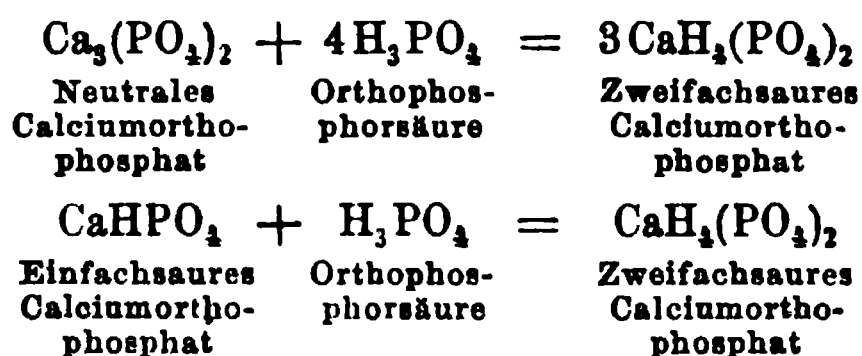
Ein sehr wichtiges und für die Landwirtschaft äusserst wertvolles Rohprodukt zur Erzeugung von Phosphatdünger ist ferner die sog. Thomasschlacke, welche bei der Verarbeitung von phosphorhaltigen Eisenerzen nach dem *Thomas-Gilchrischen* Verfahren gewonnen wird. Bei diesem sog. basischen Prozesse wird das phosphorhaltige Roheisen in Birnen geschmolzen, deren Innenwände mit Kalk (oder Magnesia) unter Zusatz von Thon und Kieselsäure ausgefüttert sind. Mit dem Kohlenstoff des Eisens, welcher zu Kohlendioxyd verbrennt, wird gleichzeitig der Phosphor oxydiert zu Phosphorpentoxyd, welches sich mit den Basen (Kalk bzw. Magnesia) zu Calcium- resp. Magnesiumphosphat vereinigt. Auf diese Weise geht die gesamte Phosphormenge des Roheisens als Calcium- oder Magnesiumphosphat in die Schlacke über, welche ungefähr 20 % Phosphorpentoxyd als Calcium- oder Magnesiumorthophosphat enthält und nach dem Mahlen als „Thomasschlacke“ in den Handel kommt. Diese kann nach dem Aufschliessen (vergl. oben) direkt zum Düngen verwendet werden.

**Erkl. 915.** Das einfachsaure orthophosphorsaure, mit 2 Molekulan Wasser in monoklinen Prismen kristallisierende Calciumorthophosphat findet sich häufiger im Guano.

**Erkl. 916.** In gleicher Weise, wie von verdünnten Säuren, wird das Dicalciumphosphat auch von gewissen Salzen (namentlich Salmiak) gelöst, durch welche es ebenfalls in lösliches zweifachsaures Salz verwandelt wird:



**Erkl. 917.** Das zweifachsaure orthophosphorsaure Calcium =  $\text{CaH}_2(\text{PO}_4)_2$  bildet sich auch beim Auflösen des neutralen und einfachsauren Salzes in Phosphorsäure entsprechend den Gleichungen:



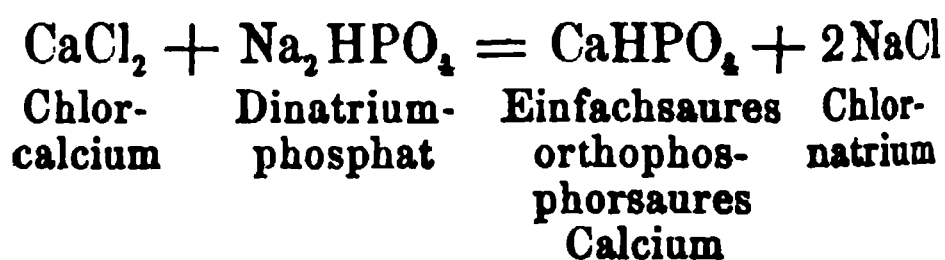
Die gleiche Zersetzung wird sogar durch Kohlendioxyd hervorgerufen, indem Calciumkarbonat, welches in dem überschüssigen Kohlendioxyd sich auflöst, und einfachsaures bzw. zweifachsaures Calciumorthophosphat entstehen.

Erst bei sehr starkem Glühen schmilzt es und zwar zu einer porzellanähnlichen weissen Masse.

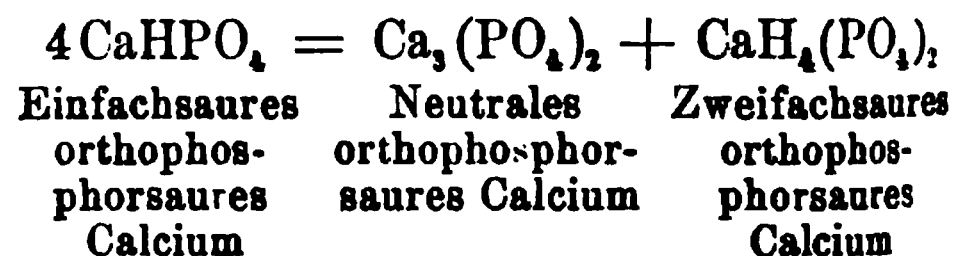
Das phosphorsaure Calcium findet sich in der Natur sehr verbreitet; ausserdem kommt es in allen tierischen<sup>1)</sup> und pflanzlichen Organismen<sup>2)</sup> vor.

Verwendung finden hauptsächlich das natürliche Produkt und die beim Glühen der Knochen entstehende Knochenasche, welche fast reines neutrales Calciumorthophosphat darstellt. Sie dienen zum Düngen der Felder<sup>3)</sup> und zur Darstellung von Phosphor<sup>4)</sup>.

2). Das einfachsaure oder primäre orthophosphorsaure Calcium<sup>5)</sup> =  $\text{CaHPO}_4$  entsteht, wenn Lösungen von Chlorcalcium und Dinatriumphosphat vermischt werden, gemäss der Gleichung:



Dasselbe scheidet sich bei gewöhnlicher Temperatur als amorpher, wasserhaltiger Niederschlag von der Zusammensetzung:  $\text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  aus. In Wasser ist es nur wenig löslich, zerfällt aber beim Kochen mit Wasser im Sinne der Gleichung:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 913.

<sup>2)</sup> „ „ 914.

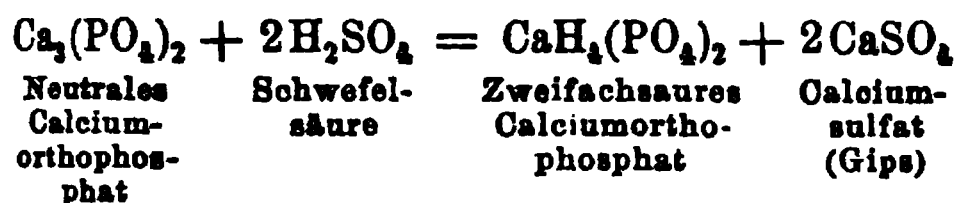
<sup>3)</sup> „ „ 914.

<sup>4)</sup> „ Antw. auf Frage 665 Bd. I.

<sup>5)</sup> „ Erkl. 915.

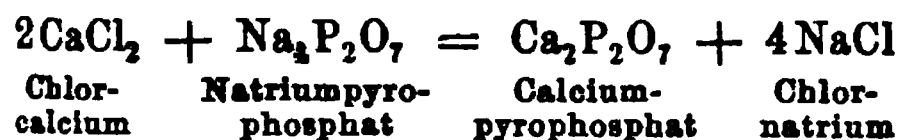


Mit Gips gemengt wird das zweifachsaure orthophosphorsaure Calcium bei der Zersetzung von Knochenasche durch verdünnte Schwefelsäure, bei der technischen Phosphorgewinnung, ferner bei der Aufschliessung der Phosphorite und anderer Phosphate erhalten. Die hierbei stattfindende Umsetzung entspricht der Gleichung:



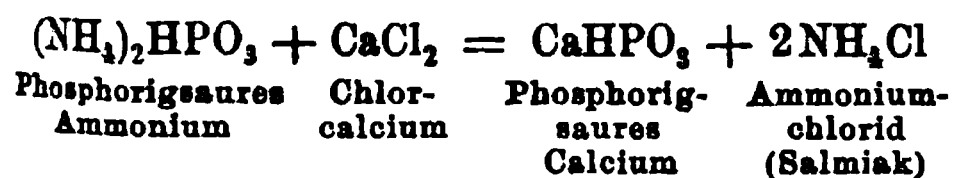
Erkl. 918. Von den übrigen phosphorsauren Calciumsalzen seien kurz die folgenden erwähnt:

1). Das pyrophosphorsaure Calcium oder Calciumpyrophosphat =  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , entsteht auf Zusatz von Chlorcalciumlösung zu einer Lösung von pyrophosphorsaurem Natrium im Sinne der folgenden Gleichung:



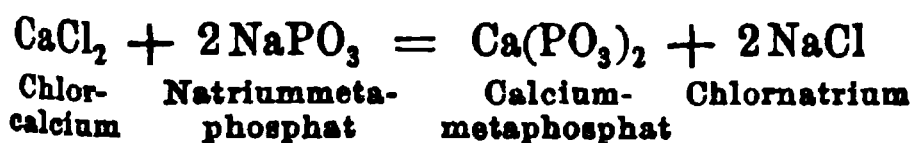
und fällt als weisser, wasserhaltiger Niederschlag aus, welcher nach dem Trocknen an der Luft die Zusammensetzung:  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$  besitzt. Selbst nach dem Erwärmen auf  $110^\circ$  enthält das Salz noch 1 Molekul Wasser. In Wasser ist dasselbe unlöslich, von verdünnten Säuren wird es dagegen leicht gelöst.

2). Das phosphorigsaure Calcium oder Calciumphosphit =  $\text{CaHPO}_3$ , entsteht beim Vermischen der wässerigen Lösungen von phosphorigsaurem Ammonium und Chlorcalcium gemäss der Gleichung:



Dasselbe fällt als weisse, wasserhaltige Kruste aus und besitzt folgende Zusammensetzung:  $\text{CaHPO}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

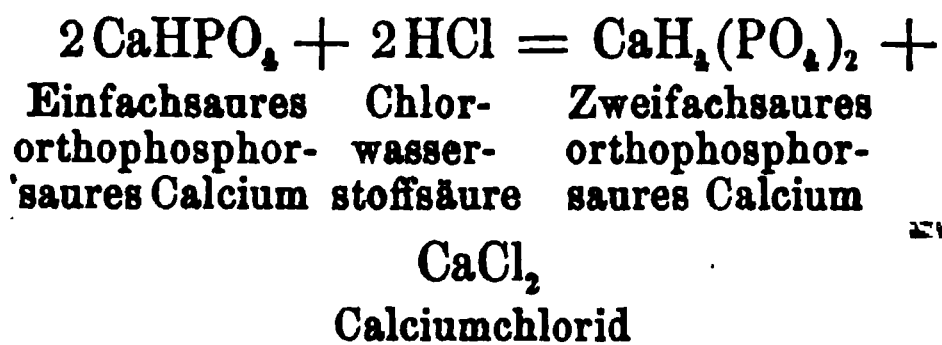
3). Das metaphosphorsaure Calcium oder Calciummetaphosphat =  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ , durch doppelte Umsetzung zwischen Chlorcalcium und metaphosphorsaurem Natrium gemäss der Gleichung:



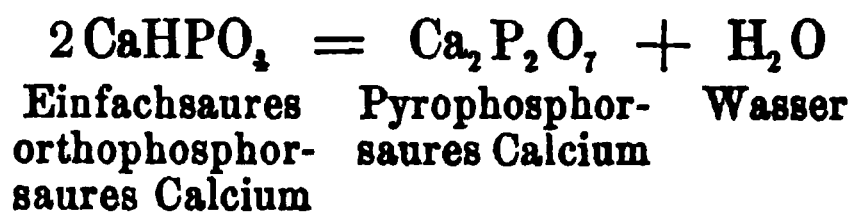
erhalten, bildet ein weisses, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliches Pulver.

4). Das unterphosphorsaure Calcium =  $\text{CaPO}_2$ , scheidet sich als amorpher, wasserhaltiger Niederschlag aus, wenn eine wässrige Chlorcalciumlösung mit einer Auflösung von unterphosphorsaurem Natrium vermischt wird:

in neutrales und zweifachsaures Salz. Von verdünnten Säuren<sup>1)</sup>, selbst organischen, wird es gelöst, d. h. in leichter lösliches zweifachsaures Salz verwandelt; bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure findet gemäss der Gleichung:

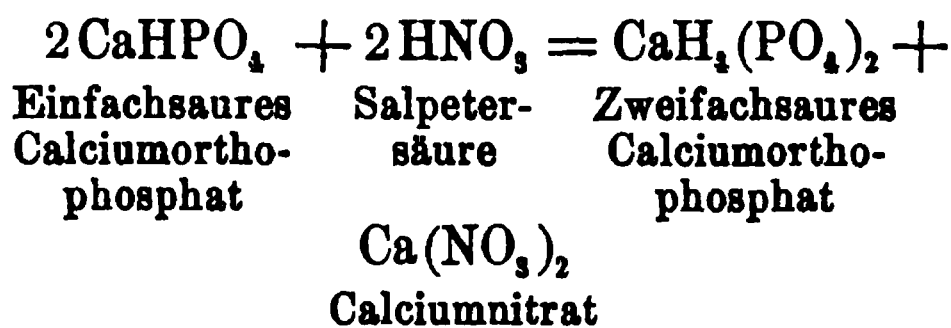
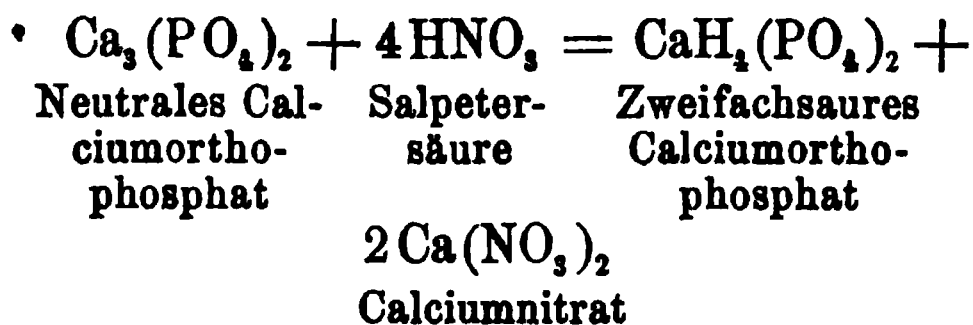


Bildung von zweifachsaurem Salz und Chlorcalcium statt, welche beide in Wasser löslich sind. Beim Glühen verwandelt es sich entsprechend der Gleichung:



in Calciumpyrophosphat.

3). Das zweifachsaure orthophosphorsaure Calcium<sup>2)</sup> =  $\text{CaH}_2(\text{PO}_4)_2$ , bildet sich beim Auflösen des neutralen oder einfachsauren Salzes in verdünnten Säuren (auch Phosphorsäure) gemäss den Gleichungen:



Es scheidet sich beim Eindampfen der so entstehenden Lösungen in weissen, zerfliesslichen, rhombischen Blättchen von der Zusammensetzung:  $\text{CaH}_2(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$  aus. Es ist in Wasser leicht löslich; während es aber beim Behandeln mit viel Wasser sich unzersetzt auflöst, zerfällt es in Berührung mit wenig Wasser

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 916.

<sup>2)</sup> „ die Erkl. 917 und 918.





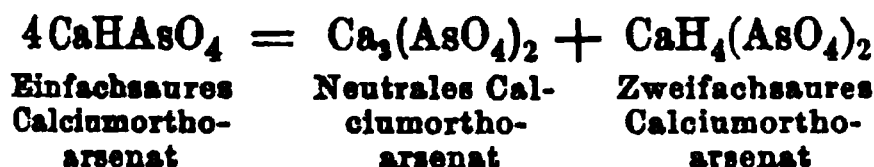
## 83). Ueber die Calciumsalze der Arsen- und Arsenigsäure.

**Frage 217.** Was ist über Darstellung und Eigenschaften der arsen- und arsenigsauren Calciumsalze zu bemerken?

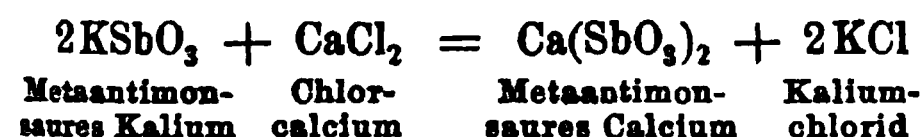
**Erkl. 921.** Calciumsalze der hypothetischen Arsenigsäure, der sogen. Metaarsenigsäure =  $\text{HAsO}_2$ , von einfacher Zusammensetzung sind nicht bekannt. Beim Vermischen der metaarsenigsauren Alkalisalze mit Chlorcalcium in wässriger Lösung entstehen Salze von sehr komplizierter und wechselnder Zusammensetzung.

**Erkl. 922.** Natürlich kommt das einfachsaure Calciumarsenat als Pharmakolith =  $2\text{CaHAsO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  und Haidingerit =  $\text{CaHAsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  vor.

**Erkl. 923.** Die Umsetzung, welche das einfachsaure orthoarsensaure Calcium in Berührung mit viel Wasser erleidet, ist der des entsprechenden Baryumsalzes<sup>1)</sup> analog und verläuft im Sinne der folgenden Gleichung:

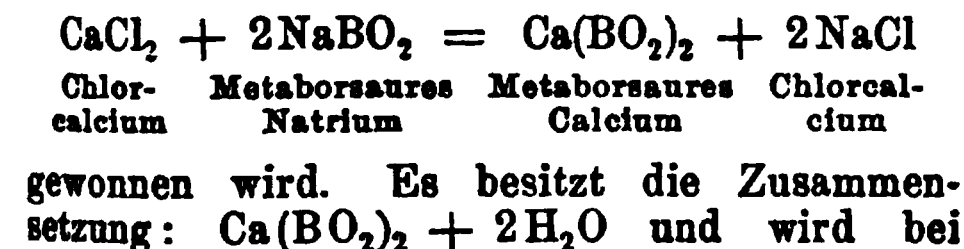


**Erkl. 924.** Von den antimonisauren Salzen ist nur das metaantimonisaure Calcium =  $\text{Ca}(\text{SbO}_3)_2$  dargestellt. Dasselbe entsteht beim Vermischen der wässrigen Lösungen von metaantimonisaurem Kalium und Chlorcalcium nach folgender Gleichung:



Wenn die Abscheidung bei gewöhnlicher Temperatur stattfand, so ist der Niederschlag wasserfrei und anfänglich flockig, wird aber nach einigem Stehen kristallinisch. Aus siedenden Lösungen fällt es als wasserhaltige, flockige Masse von der Zusammensetzung:  $\text{Ca}(\text{SbO}_3)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  aus, ohne kristallinisch zu werden.

**Erkl. 925.** Von den borsaurigen Salzen ist nur das metaborsaure Calcium =  $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$  eingehender untersucht, welches durch doppelte Umsetzung zwischen Chlorcalcium und neutralem metaborsaurem Natrium gemäss der Gleichung:

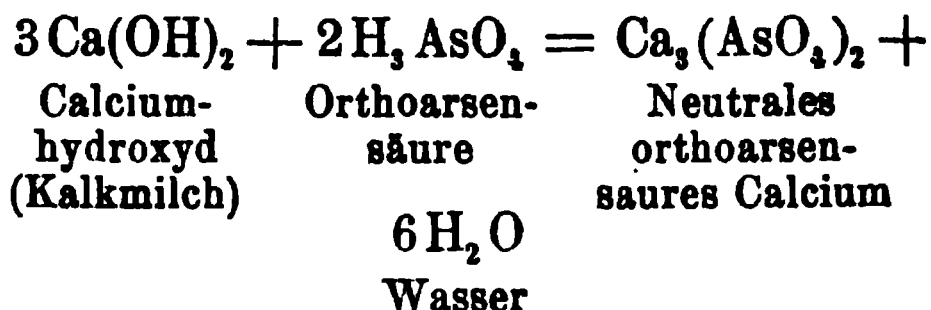


<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 735.

**Antwort.** Genauer bekannt sind nur die drei Salze der Orthoarsensäure<sup>1)</sup>:

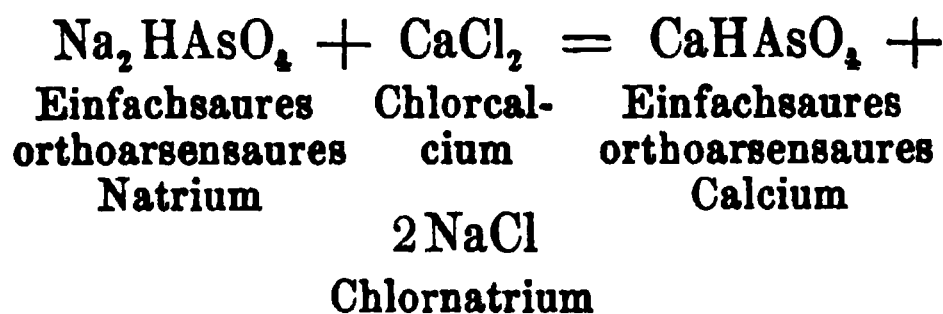
- |  |   |  |
|--|---|--|
| a). $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ = neutrales            | } | ortho-<br>arsen-<br>saures<br>Calcium. |
| b). $\text{CaHAsO}_4$ = einfach-<br>saures               |   |  |
| c). $\text{CaH}_2(\text{AsO}_4)_2$ = zweifach-<br>saures |   |  |

1). Das neutrale orthoarsensaure Calcium oder Calciumorthoarsenat =  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$  entsteht auf Zusatz von wässriger Arsensäurelösung zu überschüssigem Kalkwasser gemäss der Gleichung:



und scheidet sich als weisses, in Wasser schwer und in Säuren leicht löslicher Niederschlag aus.

2). Das einfachsaure orthoarsensaure Calcium<sup>2)</sup> =  $\text{CaHAsO}_4$  lässt sich am einfachsten durch doppelte Umsetzung zwischen einfachsaurem arsensaurem Natrium und Chlorcalcium in wässriger Lösung erhalten:



Es bildet eine kristallinische Masse mit wechselndem Wassergehalt (3 oder 2 Molekulan) und ist ziemlich unbeständig, indem es bereits durch viel Wasser<sup>3)</sup> in neutrales und zweifachsaures Salz zerlegt wird.

3). Das zweifachsaure orthoarsensaure Calcium =  $\text{CaH}_2(\text{AsO}_4)_2$ , welches, wie

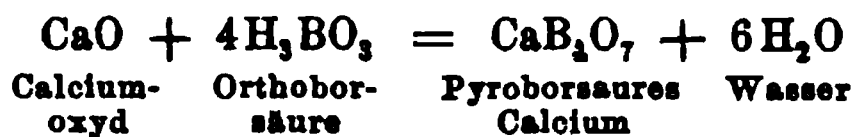
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 921.

<sup>2)</sup> „ „ 922.

<sup>3)</sup> „ „ 923.

starkem Erhitzen (oberhalb 300°) wasserfrei. In Wasser ist es unlöslich, in verdünnten Mineralsäuren und Ammonsalzlösung leicht löslich.

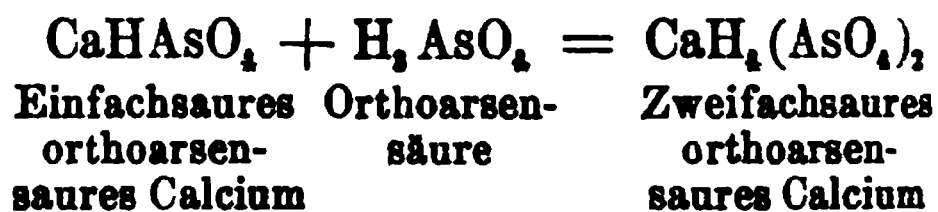
Tetra- oder pyroborsaures Calcium =  $\text{CaB}_4\text{O}_7$  ist als nadlig kristallisierende Masse durch Zusammenschmelzen von Kalk mit überschüssiger Borsäure erhalten gemäss der Gleichung:



Beim Vermischen wässriger Lösungen von Borax und Calciumsalzen entstehen dagegen kompliziert zusammengesetzte, nicht näher untersuchte Calciumborate.

Zu erwähnen ist, dass eine Doppelverbindung von tetraborsaurem Natrium und hexaborsaurem Calcium, der sogenannte Boronatrocalcit =  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} + 15\text{H}_2\text{O}$ , häufiger im Chilealpeter in Form grauweisser, faseriger Knollen, meist mit Natriumsulfat und Gips zusammen, vorkommt. Dieses Mineral wird in grossen Mengen nach Europa importiert und hier zur Fabrikation von Borax oder als Ersatz desselben, ferner in der Glasindustrie vielfach verwandt.

unter 2) angegeben, bei der Behandlung des einfachsauren Salzes mit vielem Wasser entsteht, bildet sich ferner beim Auflösen dieses einfachsauren Salzes in Arsensäurelösung gemäss der Gleichung:



Dasselbe ist in Wasser leicht löslich und kann beim Verdunstenlassen seiner wässrigen Lösung in kristallisierter Form erhalten werden.

(Siehe die Erkl. 924 und 925.)

## 84). Ueber die Calciumsalze der Kieselsäure.

**Frage 218.** Was ist über die kiesel-sauren Calciumsalze zu bemerken?

**Erkl. 926.** Reines Calciummetasilikat =  $\text{CaSiO}_3$  kommt in der Natur als Wollastonit oder Tafelspat vor. In Verbindung mit Aluminiumsilikat bildet es die Zeolithe, mit diesem, mit den Alkali- und anderen Erdalkalisilikaten die Glimmer, Granate und die meisten der sog. Silikatgesteine.

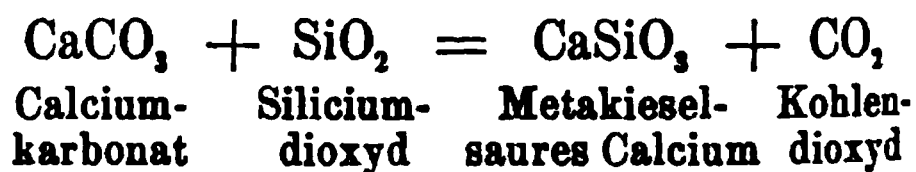
**Erkl. 927.** Unter Glas versteht man im allgemeinen diejenige amorphe, durchsichtige, mehr oder weniger leicht schmelzbare Masse, welche beim Zusammenschmelzen von Calciumsilikat mit kiesel-saurem Natrium oder Kalium entsteht. Während nämlich die Erdalkalisilikate sehr schwer schmelzen und deshalb, sowie wegen ihrer Eigenschaft, beim Abkühlen kristallinisches Gefüge anzunehmen, für sich allein zur Darstellung von Glas nicht geeignet sind, lässt sich durch Vermischen derselben mit den leichter schmelzbaren Alkalisilikaten und darauf folgendes gemeinsames Verschmelzen ein Produkt erhalten, welches mittlere Schmelzbarkeit besitzt, beim Erstarren nicht kristallinisch erstarrt, gegen Wasser und Säuren verhältnismässig sehr beständig ist und vermöge dieser Eigenschaften als Glas verwandt werden kann.

Die Darstellung des letzteren ist in chemischer Hinsicht sehr einfach. Ein Gemisch von Quarzsand, Kalk und Soda bzw. Pottasche wird in

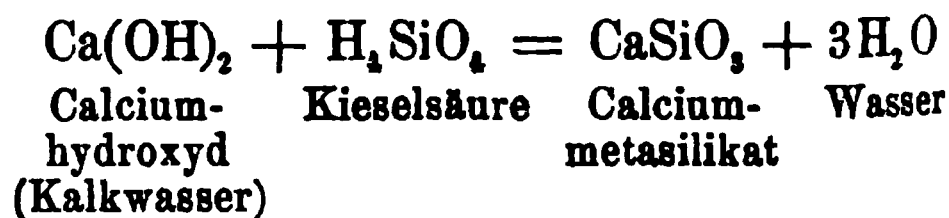
**Antwort.** Von den kiesel-sauren Calciumsalzen ist nur das neutrale meta-kiesel-saure Calcium =  $\text{CaSiO}_3$  näher bekannt, welches sich auch in der Natur<sup>1)</sup> entweder allein oder in Doppelverbindungen mit anderen Silikaten findet.

Dasselbe kann erhalten werden:

1). beim Glühen von pulverisiertem kohlen-saurem Calcium mit Siliciumdioxyd (Quarzpulver) vor dem Gebläse, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:



2). auf Zusatz von Kalkwasser (oder Lösungen der Kalksalze) zu wässrigen Kieselsäurelösungen entsprechend der Gleichung:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 926.

sog. Muffelöfen bis zum klaren Fluss verschmolzen, wobei ein Material entsteht, aus welchem sich direkt die verschiedenartigsten Glasgegenstände herstellen lassen. Ein gleich gutes Produkt wird auch dann erhalten, wenn man an Stelle der Karbonate ein Gemenge von Natriumsulfat bezw. Kaliumsulfat und Kohle anwendet. Im letzteren Falle werden die Sulfate zunächst zu Sulfiden reduziert, die sich dann mit dem Siliciumdioxid zu Silikaten vereinigen.

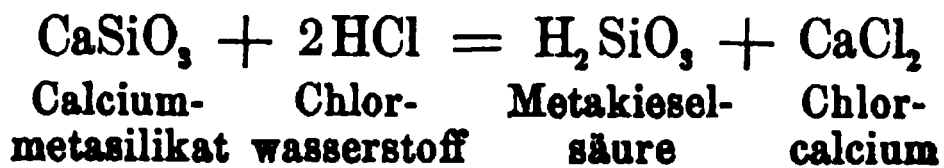
Von den verschiedenen Glassorten sind hauptsächlich die folgenden wichtig:

1). Natronglas, welches vorwiegend Natron- und Kalksilikat enthält, leicht schmelzbar und gegen Säuren weniger beständig ist. Es bildet das Material der Fensterscheiben und der für gewöhnliche Zwecke bestimmten Glasgefäße.

2). Kaliglas oder böhmisches Glas, welches aus einem Gemenge von Kali- und Kalksilikat besteht, schwer schmelzbar ist und von Säuren nur minimal angegriffen wird. Dasselbe dient vorwiegend zur Herstellung der in den Laboratorien gebräuchlichen Glasapparate.

Gefärbtes Glas wird durch Zusatz von gewissen Metalloxyden zu dem Schmelzgemisch gewonnen; die beim Schmelzen entstehenden Metallsilikate sind charakteristisch gefärbt und bedingen so die Farbe des Glases.

Nach der letzteren Methode erhalten, scheidet es sich als wasserhaltiger Niederschlag aus, welcher in Wasser unlöslich ist, von verdünnten Säuren unter Abscheidung von unlöslicher Kieselsäure zersetzt wird:



Das metakieselsaure Calcium bildet einen wesentlichen Bestandteil fast aller natürlichen Silikatmineralien und -gesteine. Eine ganz besondere Bedeutung hat dasselbe aber insofern, als es an der Zusammensetzung des Glases <sup>1)</sup> beteiligt ist.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 927.

## IV. Ueber das Magnesium.

Symbol = Mg. Atomgewicht = 24. Zweiwertig.

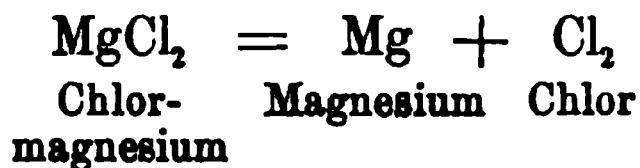
### 1). Ueber die Darstellung des Magnesiums im allgemeinen.

**Frage 219.** Auf welche Weise wird metallisches Magnesium gewonnen?

**Erkl. 928.** Der Name „Magnesium“ hat folgenden Ursprung: Ums Jahr 1700 wurde von einem römischen Geistlichen ein angebliches Universalmittel in den Handel gebracht, welches derselbe als „magnesia alba“ bezeichnete, dessen Herstellungsverfahren aber nicht bekannt geworden ist. Im Jahre 1709 fand *Slevogt*, dass sich die gleiche Substanz durch Behandeln der Mutterlaugen von der Salpeterbereitung mit Pottasche darstellen lasse. Diese Verbindung wurde lange Zeit hindurch für identisch mit dem vorher bereits bekannten kohlensauren Kalk angesehen. Erst *Black* erkannte die Verschiedenheit beider; derselbe wies nach, dass die „magnesia alba“ eine Verbindung von Kohlensäure (resp. Kohlendioxid nach heutiger Bezeichnungsweise) mit einer neuen Erde [= Oxyd<sup>1)</sup>] sei. *Davy* hat dann 1808 zuerst aus dieser Erde das Metall auszuschcheiden versucht, indem er erstere im Kaliumdampf bis zur Weissglut er-

**Antwort.** Das metallische Magnesium <sup>1)</sup> lässt sich nach folgenden Methoden gewinnen:

a). durch Elektrolyse von geschmolzenem, wasserfreiem <sup>2)</sup> Chlormagnesium, wobei letzteres gemäss der Gleichung:



in seine Bestandteile: Magnesium und Chlor zerfällt;

b). durch Erhitzen von wasserfreiem Magnesiumchlorid mit metallischem Natrium, durch welches das erstere entsprechend der Gleichung:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 928.

<sup>2)</sup> „ „ 929.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 642.

hitzte, wobei er auch (freilich nicht ganz reines) Metall gewann, welches „Magnesium“ oder in abgekürzter Form „Magnum“ genannt wurde. In reiner Form wurde dasselbe bald darauf von *Buff* und *Liebig* durch Einwirkung von Kalium auf Chlormagnesium, von *Bunsen* durch elektrolytische Zersetzung der letzteren Verbindung isoliert.

**Erkl. 929.** Da wasserfreies Chlormagnesium (vgl. unten) nicht leicht darstellbar ist, so benutzte *Wöhler* an Stelle desselben die Doppelverbindung von Chlormagnesium-Chlornatrium, welche durch Eindampfen einer wässrigen Lösung gleichmolekularer Mengen beider und Glühen des Rückstandes gewonnen wird. Jetzt verwendet man den in grossen Mengen natürlich vorkommenden Carnallit<sup>1)</sup>, welcher ein wasserhaltiges Doppelsalz von der Formel:  $MgCl_2 + KCl + 6H_2O$  darstellt.

**Erkl. 930.** Gegenwärtig gewinnt man metallisches Magnesium technisch ausschliesslich nach einem von *Graetz* abgeänderten (patentierten) Verfahren durch Elektrolyse von Chlormagnesium, welches in Tiegeln geschmolzen und der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt wird.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 116.

$$\begin{array}{ccccccc} MgCl_2 & + & 2Na & = & Mg & + & 2NaCl \\ \text{Chlor-} & & \text{Natrium} & & \text{Mag-} & & \text{Chlor-} \\ \text{magnesium} & & & & \text{nesium} & & \text{natrium} \end{array}$$

in metallisches Magnesium<sup>1)</sup> übergeführt wird.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 930.

**Frage 220.** Wie lässt sich experimentell die Gewinnung von metallischem Magnesium auf elektrolytischem Wege erläutern?

**Antwort.** Die Gewinnung kleiner Mengen von Magnesiummetall gelingt schnell in folgender Weise:

Figur 13.

**Experiment 5.** Man befestigt eine gewöhnliche Thonpfeife P in der Klammer K eines Stativs S (vgl. nebenstehende Fig. 13) und füllt den Kopf derselben mit dem in Erkl. 929 angegebenen Doppelsalze von Chlormagnesium - Chlorkalium, steckt durch das Pfeifenrohr R einen bis in die Salzmasse reichenden Eisendraht und verbindet diesen mit dem einen Pol der Batterie B, während der andere, in einer Kokospitze endigende Pol in das mittelst eines Brenners zum Schmelzen erhitzte Gemisch von Magnesiumchlorid und Chlorkalium, welches den

**Erkl. 931.** Die elektrolytische Zersetzung des Baryum-<sup>1)</sup>, Strontium-<sup>2)</sup> und Calciumchlorids <sup>3)</sup> erfolgt im Prinzip genau in gleicher Weise, wie für die nebenstehende Abscheidung von metallischem Magnesium angegeben. Nur verwendet man dort keine Doppelsalze, sondern die Halogenverbindungen selbst, weil diese leicht wasserfrei erhalten werden können und unzersetzt schmelzbar sind.

Pfeifenkopf zur Hälfte füllt, eingehängt wird. Nun schliesst man den Strom und lässt denselben ungefähr  $\frac{1}{2}$  Stunde auf die im Schmelzen erhaltene Masse wirken. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in Wasser. Während von diesem das nicht zersetzte Chlormagnesium und Chlorkalium gelöst werden, bleibt das ausgeschiedene Magnesium<sup>1)</sup> in Form kleiner, metallisch glänzender Kügelchen zurück.

<sup>1)</sup> Siehe Antw. auf Frage 177.

<sup>2)</sup> „ „ „ „ 192.

<sup>3)</sup> „ „ „ „ 205.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 931.

## 2). Ueber die Eigenschaften des Magnesiums im allgemeinen.

**Frage 221.** Welche Eigenschaften besitzt das Magnesium im metallischen Zustande?

**Erkl. 932.** Metallisches Magnesium ist in der Natur noch nicht aufgefunden. Verbindungen desselben kommen dagegen sehr verbreitet vor, und zwar meist in Gemeinschaft mit den entsprechenden Calciumsalzen, jedoch stets in geringerer Menge als diese. Es bildet in der Form seiner kieselsauren Salze einen wesentlichen Bestandteil der namentlich zur grossen Gruppe der Augit- und Hornblendereihe gehörigen Silikatminerale und -gesteine, ferner des Olivin =  $\text{Mg}_2\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_2$ , des Serpentin =  $\text{H}_2\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$  und seiner Zersetzungsprodukte: Talk =  $\text{H}_2\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$ , Speckstein =  $\text{H}_2\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$  und Meerschäum =  $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Noch wichtiger ist sein Vorkommen in jüngeren Formationen unserer Erde, weil diese natürlichen Verbindungen technische Verwendung finden. Dahin gehören der Magnesit =  $\text{MgCO}_3$ , der Dolomit und Bitterspat, welche beide Doppelverbindungen von kohlensaurem Magnesium und Calcium darstellen, das schwefelsaure und chlorwasserstoffsäure Magnesium, die besonders häufig in dem sog. Salzgebirge <sup>1)</sup>, z. B. bei Stassfurt angetroffen werden und zwar, abgesehen vom Kieserit =  $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , meist in Doppelverbindungen, wie Kainit =  $\text{MgSO}_4 + \text{MgCl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , Carnallit =  $\text{MgCl}_2 + \text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$  und Tachhydrit =  $2\text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ . Im Meerwasser finden sich gleichfalls Magnesiumsulfat und -chlorid, ferner enthält die Ackererde neben den Calciumverbindungen zahlreiche Magnesiumsalze, welche von den Pflanzen aufgenommen und mit diesen in den tierischen Organismus gelangen, so dass Tiere und Pflanzen neben Calciumsalzen zwar in bedeutend geringen Mengen auch stets Magnesiumverbindungen enthalten.

**Erkl. 933.** Das Licht, welches beim Verbrennen von Magnesium entsteht, ist reich an

**Antwort.** Das Magnesium <sup>1)</sup> ist ein stark glänzendes, fast silberweisses Metall vom spezifischen Gewicht 1,75 und von der Härte des Kalkspats. Es lässt sich aushämmern, besitzt aber nur geringe Festigkeit. Beim Erwärmen wird es weich und kann, wenn es in diesem Zustande mittelst eines Stempels durch dünne Oeffnungen gepresst wird, zu Draht (sog. Magnesiumdraht) verarbeitet werden. In Rotglut (gegen  $500^\circ$ ) schmilzt es zu einer teigigen Masse, bei stärkerem Erhitzen (gegen  $1100^\circ$ ) verdampft es in einer sauerstofffreien Atmosphäre unzersetzt, so dass es sich im Wasserstoffstrom destillieren lässt. An trockener Luft oxydiert es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht, in feuchter Atmosphäre bedeckt es sich allmählich mit einer dünnen Schicht von Oxydhydrat, welche fest auf der Oberfläche haftet und die darunter befindliche Masse vor weiterer Oxydation schützt. Wird es unter Luftzutritt über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so verbrennt es mit stark blendendem, sehr hellem, weissem Licht <sup>2)</sup> zu Magnesiumoxyd. Mit Chlor vereinigt es sich selbst bei höherer Temperatur nur langsam, mit Brom noch schwieriger und mit Jod überhaupt nicht. Auch von Schwefel wird es nicht verändert, während es beim Erhitzen in Phosphordampf oder Stickstoffgas sich mit den beiden letzteren Elementen vereinigt.

Mit zahlreichen Metallen, z. B. Queck-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 932.

<sup>2)</sup> „ „ 933.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 116.



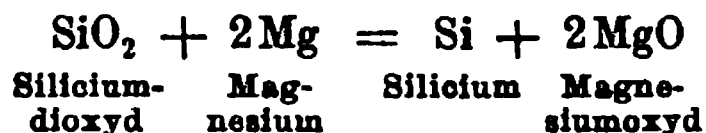
chemisch wirkenden Strahlen, vermöge deren es Chlorsilber schnell zu schwärzen und ein aus Chlor und Wasserstoff bestehendes Gemisch (sog. Chlorknallgas) fast momentan zur Explosion zu bringen vermag<sup>1)</sup>. Das Gemenge von 10 Teilen Magnesiumpulver und 17 Teilen Kaliumchlorat, welches vielfach an Stelle des Magnesiums verwandt wird, wirkt in gleicher Weise.

**Erkl. 934.** Das Magnesium kommt in den Handel entweder in Form von gepressten Stäben, als Magnesiumband, oder als Magnesiumfeile. Das bandförmige Magnesium wird durch Auswalzen des Drahts (vgl. oben) gewonnen und die Magnesiumfeile durch Bearbeiten der Stäbe mit Feilen dargestellt.

**Erkl. 935.** Wegen der Intensität des Magnesiumlichts lässt sich das metallische Magnesium zu photographischen Aufnahmen bei Nacht oder in dunkeln Räumen, Höhlen u. s. w. vorteilhaft verwenden. Man benutzt für solche Zwecke eigens konstruierte Lampen, sog. Magnesiumlampen, in deren Flamme die Spitze eines Magnesiumbandes mittelst besonderer Uhrwerke kontinuierlich nachgeschoben werden kann. Auch als Ersatz des *Drummondschen* Kalklichts, sowie zur Beleuchtung grosser Räume ist es in Vorschlag gebracht. Die Bestimmung der Stärke des Magnesiumlichts hat zu dem Resultat geführt, dass ein etwa 0,3 mm dicker Draht beim Verbrennen die gleiche Lichtmenge erzeugt, wie 74 Stearinkerzen von 7,4 kg Gesamtgewicht.

**Erkl. 936.** Von der chemischen Fabrik auf Aktien in Berlin werden unter anderem Feuerwerkskörper empfohlen, welche durch Zusammenschmelzen von 10 Teilen Schellack und 60 Teilen Baryumnitrat mit  $1\frac{3}{4}$  Teilen Magnesiumpulver oder von 10 Teilen Schellack und 50 Teilen Strontiumnitrat mit  $1\frac{1}{2}$  Teilen Magnesiumpulver erhalten werden. Diese sogen. Flammenmischungen liefern nach dem Pulverisieren in Zinkröhren eingepresst die sog. Magnesiumfackeln.

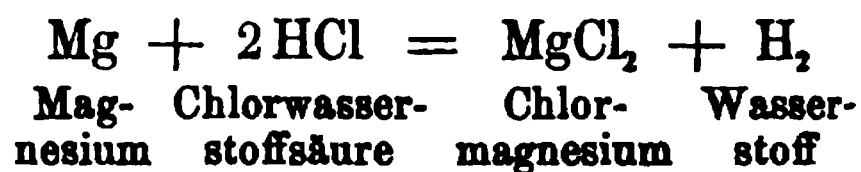
**Erkl. 937.** Mittelst Magnesiummetall lässt sich z. B. Siliciumdioxyd gemäss der Gleichung:



in bequemer Weise zu metallischem Silicium reduzieren<sup>2)</sup>. In gleicher Weise können nach *Winkler* alle Oxyde, Hydroxyde und Karbonate mehr oder weniger leicht in Metalle übergeführt werden.

silber, Blei und Zink vereinigt es sich zu sog. Amalgamen, die man in der Weise herstellt, dass man unter die Oberfläche des vorher geschmolzenen Metalls Magnesiummetall taucht und, ohne dass das Magnesium mit Luft in Berührung kommt, die Vereinigung beider ermöglicht.

Durch feinzerteiltes Magnesium wird das Wasser erst beim Kochen, aber nicht oder doch nur äusserst spärlich bei gewöhnlicher Temperatur, zersetzt. In verdünnten Säuren, selbst Kohlensäure, aber nicht in Alkalihydroxydlösungen löst es sich unter Wasserstoffentwicklung leicht auf, z. B. wird es von verdünnter Chlorwasserstoffsäure entsprechend der Gleichung:



in lösliches Magnesiumchlorid verwandelt, indem gleichzeitig Wasserstoff entweicht.

Das metallische Magnesium, welches technisch in grossen Mengen nach dem *Graetzelschen* Verfahren dargestellt<sup>1)</sup> wird, dient hauptsächlich

1). als Beleuchtungsmittel<sup>2)</sup> für bestimmte Zwecke und zur Herstellung von Buntfeuern<sup>3)</sup>, Feuerwerkskörpern u. s. w.;

2). als Reduktionsmittel<sup>4)</sup> zur Abscheidung gewisser Elemente aus ihren Oxyden oder Karbonaten.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 934.

<sup>2)</sup> „ „ 935.

<sup>3)</sup> „ „ 936.

<sup>4)</sup> „ „ 937.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1079 Bd. I.

<sup>2)</sup> „ „ Antw. auf Frage 829 Bd. I.




**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

**Bemerkt sei hier nur:**

- 1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.**
- 2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.**
- 3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.**
- 4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem Abonnementspreise von 25 Pfg. pro Heft.**
- 5). Die Reihenfolge der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.**
- 6). Das Werk enthält Alles, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.**
- 7). Das Werk ist ein praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch für Lehrer und Examinatoren, das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch für Fachleute und Techniker jeder Art.**
- 8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.**

---

 **Das vollständige**

## **Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte**

**kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.**

---

**Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.**



933. Heft.

Preis  
des Heftes  
**25 Pf.**

Chemie  
und chemische Technologie.  
Zweiter Band.  
Forts. v. Heft 932. — Seite 289—304.



Vollständig gelöste

# Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —  
mit  
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten  
erläutert durch  
**viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,**  
aus allen Zweigen.

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

**zum einzig richtigen und erfolgreichen**

**Studium, zur Forthilfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung  
der exakten Wissenschaften,**

herausgegeben von

**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse  
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

## Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet  
von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.  
Zweiter Band.

Fortsetzung von Heft 932. — Seite 289—304.

**Inhalt:**

Ueber die Verbind. des Magnesiums mit Sauerstoff. — Ueber die Verbind. des Magnesiums mit Wasserstoff u. Sauerstoff. — Ueber das Magnesiumhydroxyd. — Ueber die Verbind. des Magnesiums mit Stickstoff u. Sauerstoff. — Ueber die Verbind. des Magnesiums mit Kohlenstoff u. Sauerstoff. — Ueber die Verbind. des Magnesiums mit den Halogenen, die halogenwasserstoffsäuren Magnesiumsalze. — Ueber die Verbind. des Magnesiums mit den Halogenen u. Sauerstoff, über die Magnesiumsalze der Halogenoxysäuren. — Ueber die Verbind. des Magnesiums mit Schwefel u. Sauerstoff, die schwefelsäuren Salze des Magnesiums. — Ueber die Magnesiumsalze der Phosphorsäuren, die Magnesiumphosphate.

Stuttgart 1891.

**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

# PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25 S. pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen etc.

Die Schüler, Studirenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkheit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teils der mathematischen Disciplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit übrig bleibt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehalten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapital lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

**Stuttgart.**

**Die Verlagshandlung.**

**Frage 222.** Was ist über die Verbindbarkeit des Magnesiums mit Sauerstoff zu bemerken?

**Erkl. 938.** Für das Magnesiumoxyd existieren noch die folgenden Bezeichnungen: Magniumoxyd, Magnesia, Bittererde, Talkerde und gebrannte Magnesia. Im Lateinischen heisst dasselbe „Magnesium oxydatum ustum“ (von ustus = gebrannt), unter welchem Namen es sich auch in den Apotheken findet, oder „Magnesia usta“. Von den Engländern wird es als „Light magnesia“, von den Franzosen als „Magnésie calcinée“ bezeichnet.

**Erkl. 939.** In der Natur findet sich das Magnesiumoxyd in regulär-oktaedrischen Formen als sog. Periklas, welcher meist eine von beigemengten Eisenoxyden herrührende schwachgrüne Farbe besitzt.

**Erkl. 940.** Die Magnesia usta wird technisch in grossen Mengen fabriziert. Als Ausgangsmaterial verwendet man die sog. Magnesia alba, welche durch Einwirkung von Sodalösung auf wässerige Magnesiumsalzlösungen gewonnen wird und aus wechselnden Mengen von Magnesiumkarbonat und Magnesiumhydroxyd besteht. Dieses Gemisch wird in einer Reihe nebeneinander stehender Tiegel mittelst Koksfeuerung mässig geglüht, wobei die gebrannte Magnesia in Form eines weissen, lockeren Pulvers von völliger Reinheit hinterbleibt. Man erhitzt nur solange, bis eine aus den Tiegeln genommene Probe beim Uebergiessen mit Säuren nicht mehr aufbraust, bis also das gesamte Karbonat unter Kohlendioxydverlust in Oxyd verwandelt worden ist.

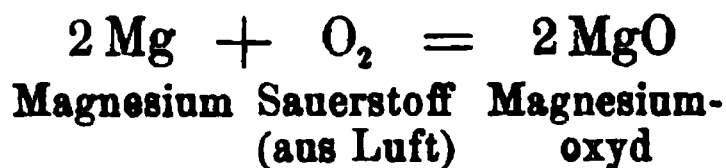
**Erkl. 941.** Das Magnesiumoxyd ist umso lockerer, je niedriger die Temperatur beim Erhitzen der Magnesia alba war. Auch das spezifische Gewicht ist ein nach der Temperatur wechselndes. Während z. B., wie *Ditte* gefunden, reine bei 350° gewonnene Magnesia usta ein spezifisches Gewicht von 3,19 besitzt, steigt letzteres für ein bei dunkler Rotglut gewonnenes Produkt auf 3,25 und bei Weissglut erhaltene Präparate zeigen ein solches von 3,57. Bei anhaltendem Glühen verwandelt es sich in eine kristallinische Masse vom spezifischen Gewicht 3,65. Auch sind die Verbindungsfähigkeit mit Wasser und die Auflösbarkeit des Magnesiumoxyds in verdünnten Säuren umso grösser, je niedriger die Temperatur bei seiner Gewinnung war.

Steffen, Chemie. II.

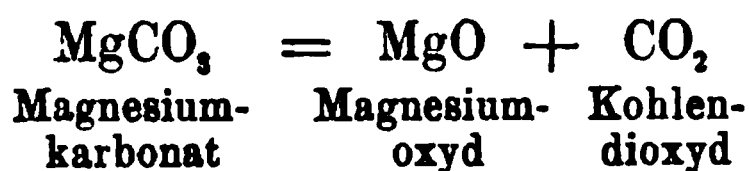
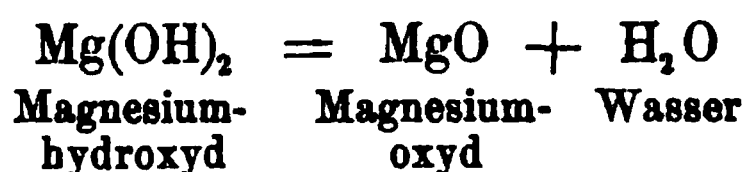
**Antwort.** Nur eine Sauerstoffverbindung des Magnesiums, das Magnesiumoxyd <sup>1)</sup> =  $\text{MgO}$  ist mit Sicherheit bekannt.

**Dasselbe entsteht <sup>2)</sup> :**

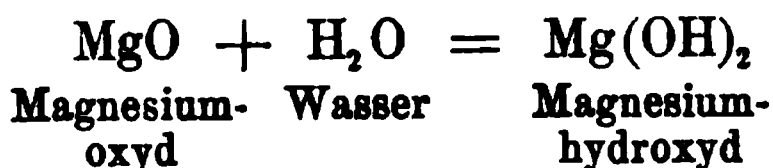
a). beim Verbrennen von metallischem Magnesium gemäss der Gleichung:



b). durch schwaches Glühen von Magnesiumhydroxyd oder Magnesiumkarbonat, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichungen bildet:



Das Magnesiumoxyd <sup>3)</sup>) bildet ein schneeweisses, lockeres <sup>4)</sup>) Pulver vom spezif. Gewicht 3,19—3,57. Im Gegensatz zu den Monoxyden des Baryums, Strontiums und Calciums schmeckt es nicht alkalisch und wirkt nicht ätzend, was darin seinen Grund hat, dass es nur äusserst schwer in Wasser löslich <sup>5)</sup>) ist. Mit letzterem vereinigt es sich, wenn es nicht zu stark erhitzt worden war, langsam und unter schwacher Wärmeentwicklung gemäss der Gleichung:



zu Magnesiumoxydhydrat. Von verdünnten Säuren wird es aufgelöst und in das Salz der betreffenden Säure übergeführt:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 938.

2) " " 939.

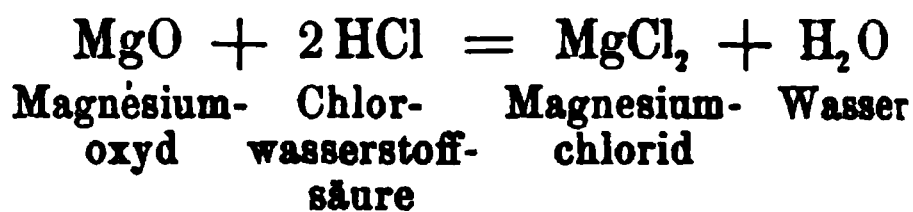
3) " " 940.

4) " " 941.

5) " " 942.

**Erkl. 942.** 1 Teil Magnesiumoxyd löst sich nach *Fresenius* erst in 55368 Teilen kaltem oder heissem Wasser.

**Erkl. 943.** Magnesiumoxyd von einer bestimmten Dichte, wie es durch Erhitzen von natürlichem Magnesit bei Rotglut gewonnen wird, besitzt die Eigenschaft, nach dem Anrühren mit wenig Wasser innerhalb 12 Stunden ungefähr vollständig fest zu werden und dabei eine dem besten Portlandcement gleichkommende Härte anzunehmen. Aus diesem Grunde lässt sich die gebrannte Magnesia zur Herstellung von Cement und sog. hydraulischem Mörtel verwenden. Bei höchster Weissglut gebrannte, also sehr dichte, Magnesia liefert ein wertvolles Material zur Fabrikation künstlicher Steine, die besonders bei Hochöfen benutzt werden, da sie von den Schlacken nicht angegriffen werden, völlig unsmelzbar sind und selbst bei den höchsten Temperaturen ihr Volumen kaum verringern (nicht schrumpfen).



Gebrannte Magnesia findet vielfache Anwendung:

1). in der Medizin zusammen mit schwefelsaurem Eisenoxyd als Gegenmittel <sup>1)</sup> bei Arsenikvergiftungen;

2). zur Darstellung <sup>2)</sup> gewisser Cemente oder von hydraulischen Mörteln (sogen. Beton) und

3). zur Fabrikation <sup>3)</sup> feuerfester Steine, Ziegel, Tiegel u. s. w.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1960 Bd. I.

<sup>2)</sup> „ „ 943.

<sup>3)</sup> „ „ ebendasselbst.

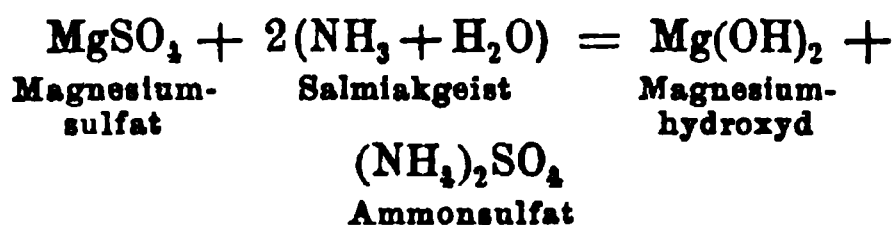
## 86). Ueber die Verbindung des Magnesiums mit Wasserstoff und Sauerstoff.

### Ueber das Magnesiumhydroxyd.

**Frage 223.** Was ist über die Gewinnung und Eigenschaften des Magnesiumhydroxyds anzuführen?

**Erkl. 944.** Natürlich kommt das Magnesiumhydroxyd als farblose, blätterige Masse oder in Form von hexagonal-rhomboedrischen Kristallen unter dem mineralogischen Namen „Brucit“ vor.

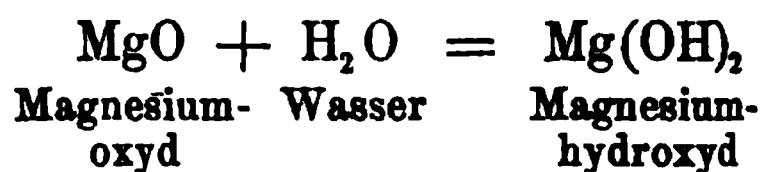
**Erkl. 945.** Wendet man als Fällungsmittel Salmiakgeist an, so ist die Abscheidung des Magnesiums keine vollständige, weil das zunächst gemäss der Gleichung:



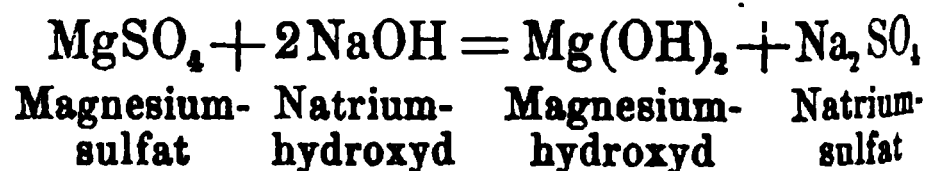
neben Magnesiumhydroxyd entstandene Ammonsalz (im vorliegenden Falle Ammonsulfat) mit einem Teile des unveränderten Magnesiumsulfats ein gleichfalls lösliches Doppelsalz  $[\text{MgSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$  bildet, welches vom Salmiakgeist nicht zersetzt wird, so dass auf diese Weise ein Teil des Magnesiums sich der Ausfällung stets entzieht. In gleicher Weise lässt sich das Magnesium auch mit Kalium- oder Natriumhydrat aus seinen Salzlösungen bei Gegenwart von Ammonsalzen

**Antwort.** Das Magnesiumhydroxyd <sup>1)</sup> oder Magnesiumoxydhydrat  $= \text{Mg}(\text{OH})_2$  entsteht:

a). beim Behandeln von nicht zu stark geglühter Magnesia mit Wasser gemäss der Gleichung:



b). auf Zusatz von Natron, Kali oder Salmiakgeist <sup>2)</sup> zu wässerigen Lösungen der Magnesiumsalze; z. B. aus einer Lösung von schwefelsaurem Magnesium wird gemäss der Gleichung:



das Magnesium als voluminöser, weisser Niederschlag von Hydrat ausgefällt, neben welchem Natriumsulfat sich bildet.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 944.

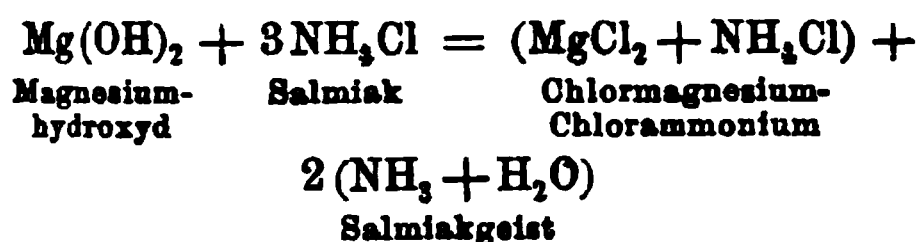
<sup>2)</sup> „ „ 945.



nicht vollständig, ja bei einem grossen Ueberschusse der letzteren überhaupt nicht abscheiden.

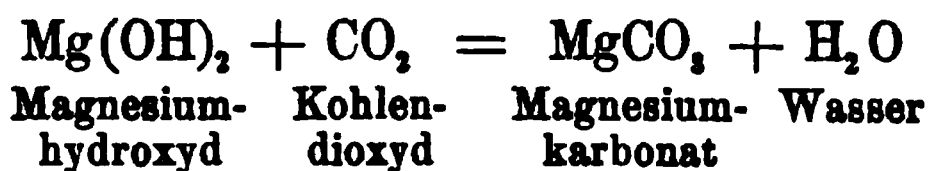
**Erkl. 946.** 1 Teil Magnesiumhydroxyd erfordert zu seiner Auflösung ungefähr 40 000 Teile Wasser.

**Erkl. 947.** Magnesiumhydroxyd setzt sich in Ammonsalzlösungen, z. B. in Salmiaklösung, gemäss der Gleichung:



zu löslichen Doppelsalzen (im vorliegenden Falle zu Chlormagnesium-Chlorammonium =  $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ ) um, die von dem gleichfalls entstehenden Ammoniak nicht zersetzt werden.

Dasselbe bildet nach dem Trocknen bei 100° ein weisses, amorphes, in Wasser fast unlösliches<sup>1)</sup> Pulver von alkalischer Reaktion. In Ammonsalzlösungen, z. B. Salmiak<sup>2)</sup>, dagegen nicht in Salmiakgeist oder ätzenden Alkalien, löst es sich leicht. Beim Liegen an der Luft geht es langsam unter Aufnahme von atmosphärischem Kohlendioxyd in kohlensaures Salz über gemäss der Gleichung:



Schon beim schwachen Glühen wird es unter Wasseraustritt in Oxyd zurückverwandelt.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 946.

<sup>2)</sup> „ „ 947.

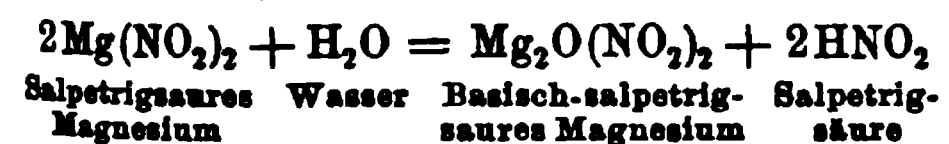
## 87). Ueber die Verbindungen des Magnesiums mit Stickstoff und Sauerstoff.

**Frage 224.** Was ist über die Darstellung und Eigenschaften der salpetersauren Magnesiumsalze zu bemerken?

**Antwort.** Näher bekannt sind nur die folgenden zwei salpetersauren Magnesiumsalze:

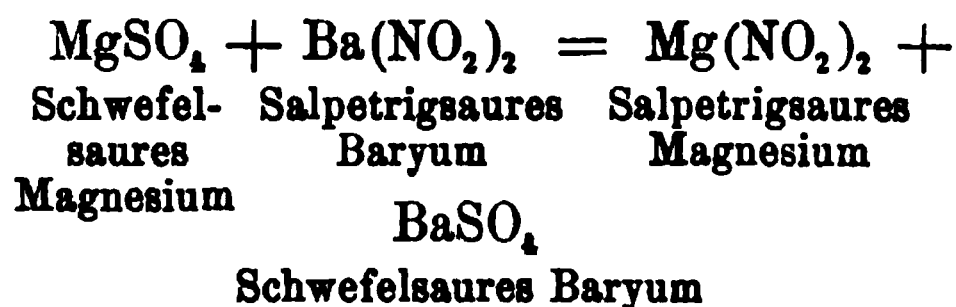
- a). Salpetrigsaures Magnesium . . . . . =  $\text{Mg(NO}_2)_2$ ,
- b). Salpetersaures Magnesium . . . . . =  $\text{Mg(NO}_3)_2$ .

**Erkl. 948.** Das Eindampfen wässriger Lösungen von salpetrigsaurem Magnesium muss bei möglichst niedriger Temperatur geschehen, da dasselbe bereits bei Siedehitze unter teilweiser Abspaltung von Salpetrigsäure gemäss der Gleichung:



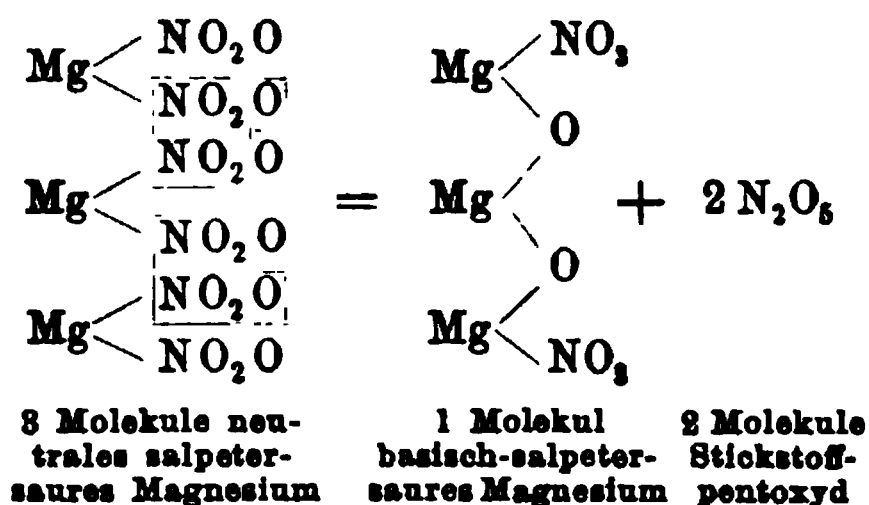
in unlösliches basisches Nitrat übergeht.

1). Das salpetrigsaure Magnesium oder Magnesiumnitrit =  $\text{Mg(NO}_2)_2$  wird am leichtesten durch doppelte Umsetzung zwischen Magnesiumsulfat und salpetrigsaurem Baryum in wässriger Lösung erhalten, wobei sich im Sinne der Gleichung:



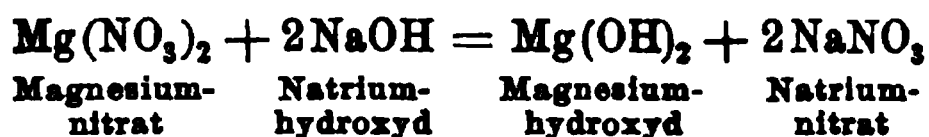
neben unlöslichem Baryumsulfat bildet. Aus der so erhaltenen wässrigen Lösung von Magnesiumnitrit lässt sich nach dem Abfiltrieren des schwefelsauren Baryums

**Erkl. 949.** Die Bildung des basisch-salpetersauren Salzes =  $\text{Mg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$  lässt sich am klarsten durch folgendes Schema veranschaulichen:

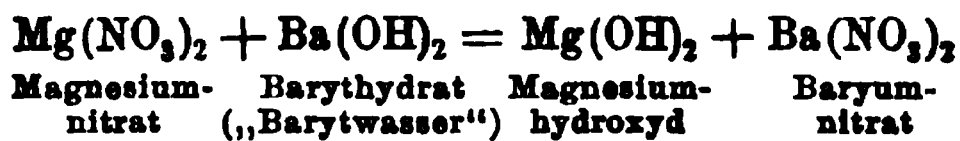


**Erkl. 950.** Salpetersaures Magnesium wird in wässriger Lösung:

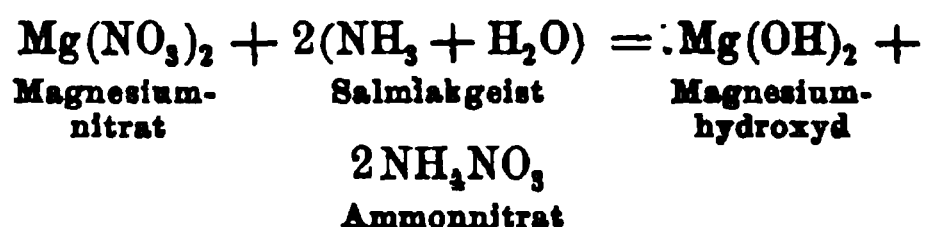
a). von Natronlauge gemäss der Gleichung:



als Magnesiumoxydhydrat gefällt. In gleicher Weise wirken Baryt- und Kalkwasser, indem z. B. ersteres folgende Umsetzung hervorruft:

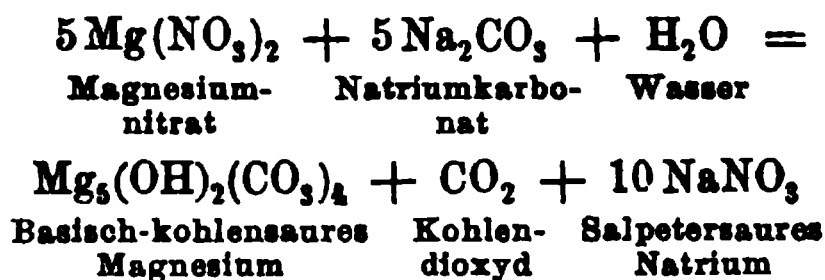


Salmiakgeist zeigt im allgemeinen das gleiche Verhalten und scheidet gleichfalls aus Magnesiumsalzlösungen das Magnesium entsprechend der Gleichung:



als Oxydhydrat aus; weil jedoch letzteres von den gleichzeitig entstandenen Ammonsalzen gelöst wird, ist die Ausfällung mittelst Salmiakgeist keine vollständige.

b). Von Dinatriumkarbonat wird das salpetersaure Magnesium bei gewöhnlicher Temperatur entsprechend der Gleichung:

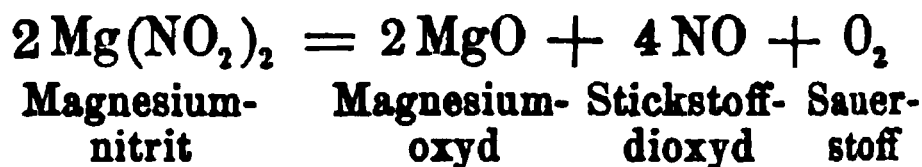


unter Kohlendioxydentwicklung in basisch-kohlensaures Salz:  $\text{Mg}_5(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_4 = 4 \text{MgCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2$  übergeführt, welches von Ammonsalzen gelöst wird.

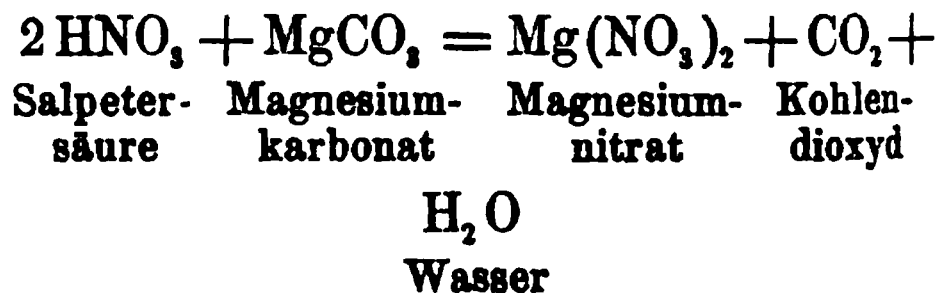
Kohlensaures Ammon erzeugt meistens erst nach einiger Zeit Abscheidung von neutralem Magnesiumkarbonat ( $\text{MgCO}_3$ ) oder einer Doppelverbindung des letzteren mit Ammonkarbonat ( $\text{MgCO}_3 + \text{Am}_2\text{CO}_3$ ).

durch vorsichtiges Eindampfen<sup>1)</sup> das salpetrigsaure Salz gewinnen.

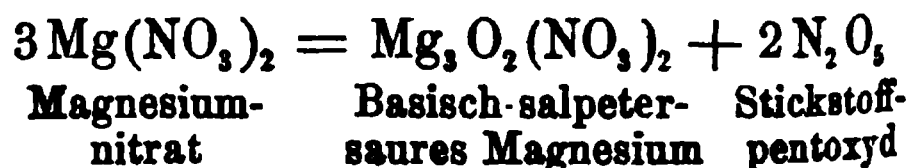
Dasselbe bildet (am besten durch Verdunstenlassen seiner stark konzentrierten wässrigen Lösungen im Vakuum über Schwefelsäure dargestellt) eine blätterige, sehr zerfliessliche und in Wasser äusserst leicht lösliche Masse von der Zusammensetzung:  $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ . Bereits durch längeres Kochen in wässriger Lösung wird es zersetzt und zwar zunächst in basisches Salz<sup>1)</sup> übergeführt, bei stärkerem Erhitzen aber unter Stickstoffoxydentwicklung und Freiwerden von Sauerstoff gleich in Magnesiumoxyd verwandelt:



2). Das salpetersaure Magnesium oder Magnesiumnitrat =  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  bildet sich unter anderem beim Neutralisieren von Salpetersäure mit kohlsaurem Magnesium im Sinne der Gleichung:



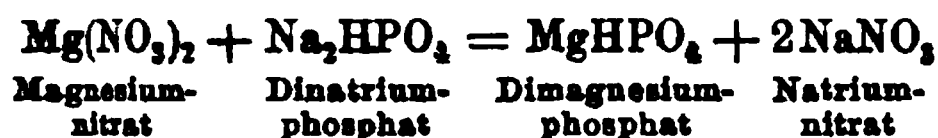
Dasselbe scheidet sich beim Eindampfen einer so erhaltenen wässrigen Lösung in grossen monoklinen, wasserhaltigen Kristallen ab, welche die Zusammensetzung:  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$  besitzen. In Wasser ist es äusserst leicht löslich, so dass es an der Luft fast augenblicklich zerfliesst; auch von Alkohol wird es gelöst. Gegen 100° schmilzt es und verliert beim weiteren Erhitzen (bis 150°) langsam 5 Moleküle Wasser, indem es in das Salz  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$  verwandelt wird. Letzteres lässt sich nicht in wasserfreies Salz überführen, da es oberhalb 150° gemäss der Gleichung:



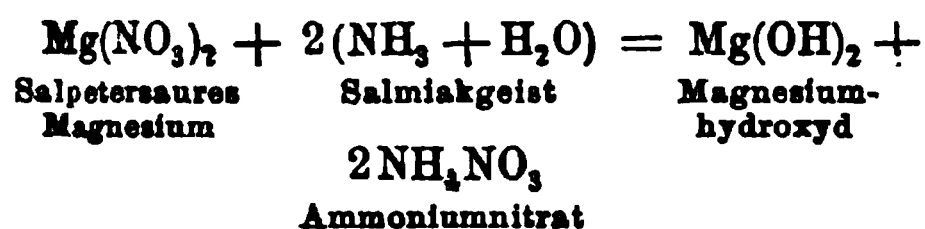
unter Freiwerden von Stickstoffpentoxyd

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 948.

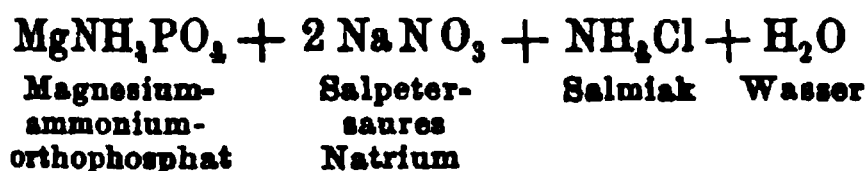
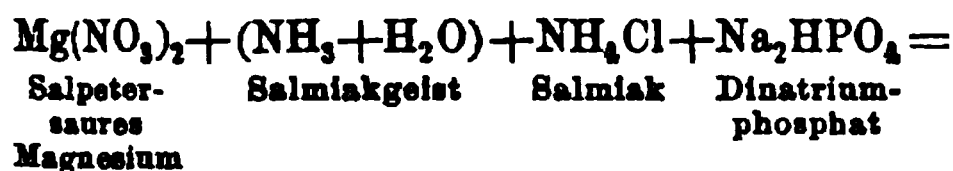
c). Die Umsetzung zwischen Magnesiumnitrat und Dinatriumphosphat entspricht der Gleichung:



Gewöhnlich wird letztere Reaktion dahin abgeändert, dass man zu der Lösung des betreff. Magnesiumsalzes (z. B. Magnesiumnitrat) zunächst Salmiakgeist bis zum deutlichen Ammoniakgeruch, dann soviel Salmiaklösung hinzusetzt, um das gemäss der Gleichung:



vom Salmiakgeist abgeschiedene Magnesiumhydroxyd wieder zu lösen, und nun erst Dinatriumphosphatlösung nachfügt. Es scheidet sich dann ein schwer löslicher, kristallinischer Niederschlag von Magnesiumammoniumorthophosphat aus, dessen Bildung im Sinne der Gleichung:



vor sich geht.

Die Abscheidung des Magnesiums in Form dieses Doppelsalzes ist insofern vorteilhaft, weil dasselbe auch in ammoniakalischer Lösung fast unlöslich ist und die Ausfällung daher eine vollständige ist, d. h. quantitativ verläuft.

in das unlösliche basische <sup>1)</sup> Salz:  $\text{Mg}_5\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 = \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{MgO}$  übergeht.

Das salpetersaure und in gleicher Weise das salpetrigsaure Magnesium zeigen in wässriger Lösung eine Reihe von charakteristischen Umsetzungen, welche für alle löslichen Magnesiumsalze gelten. So wird z. B. das Magnesiumnitrat

1). von Natronlauge und Kalilauge, Baryt- und Kalkwasser <sup>2)</sup> auch aus verdünnten Lösungen in Form eines weissen, voluminösen Niederschlags von Magnesiumhydroxyd ausgefällt;

2). von kohlensaurem Natrium (Soda) oder — Kalium (Pottasche) in weisses, basisch-kohlensaures Magnesium verwandelt <sup>3)</sup> und

3). von Dinatriumphosphat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) in weisses, schwer lösliches Dimagnesiumphosphat <sup>4)</sup> übergeführt.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 949.

<sup>2)</sup> „ „ 950 unter a).

<sup>3)</sup> „ „ 950 „ b).

<sup>4)</sup> „ „ 950 „ c).

## 88). Ueber die Verbindungen des Magnesiums mit Kohlenstoff und Sauerstoff.

**Frage 225.** Was ist über die kohlen-sauren Magnesiumsalze bemerkenswert?

**Erkl. 951.** Das neutrale wasserfreie Magnesiumkarbonat kommt in der Natur weit verbreitet vor, teils in rhomboedrischen, kalkspat-ähnlichen Kristallen als sog. Magnesitpat, teils unter der Bezeichnung Magnesit in derben, weissen bis grauen Massen als wesentlicher Bestandteil vieler Gebirge. Mit dem isomorphen kohlen-sauren Kalk in wechselnden Mengen gemischt bildet es den Bitterspat oder Dolomit, welcher gleichfalls an dem Aufbau zahlreicher Gebirge Teil nimmt.

**Erkl. 952.** Das neutrale, wasserhaltige kohlen-saure Magnesium =  $\text{MgCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  kann

**Antwort.** Von den kohlen-sauren Magnesiumsalzen sind die folgenden als wichtig hervorzuheben:

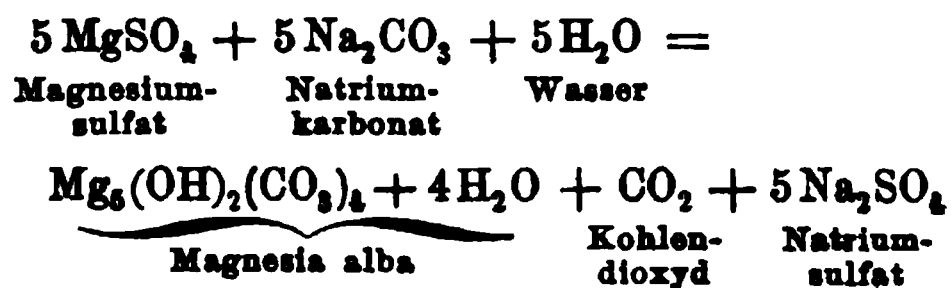
a). neutrales kohlen-saures  
Magnesium =  $\text{MgCO}_3$ ,

b). basisch-kohlen-saures  
Magnesium =  $\text{Mg}_5(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_4$ .

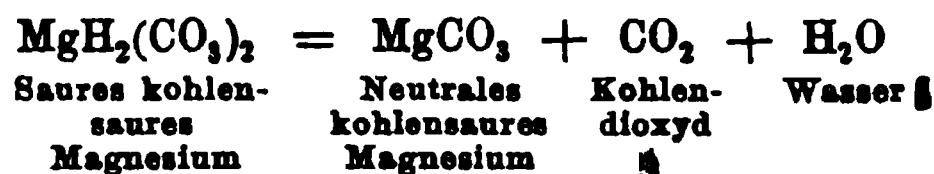
1). Das neutrale kohlen-saure Magnesium <sup>1)</sup> oder Magnesiumkarbonat =  $\text{MgCO}_3$ , welches sich nicht durch Einwirkung von Sodalösung auf die in Wasser löslichen

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 951, 953 und 955.

in geringen Mengen auch erhalten werden, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur wässrige Lösungen der Magnesiumsalze mit Sodalösung vermischt, den entstandenen Niederschlag von basisch-kohlensaurem Magnesium abfiltriert und das Filtrat an der Luft längere Zeit stehen lässt. Letzteres enthält nämlich durch das bei der Reaktion entsprechend der Gleichung:



in Freiheit gesetzte Kohlendioxyd einen Teil des basischen Karbonats als saures Salz gelöst, welches an der Luft unter Kohlendioxydverlust in neutrales Salz übergeht entsprechend der Gleichung:

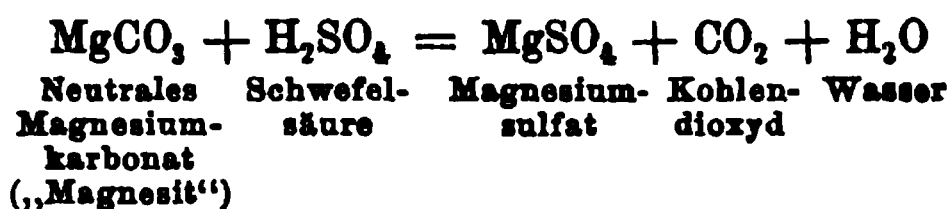


Wird eine Lösung von saurem kohlensaurem Magnesium oder das Reaktionsgemisch von Magnesiumsulfat- und Sodalösung in geschlossenen Gefässen, also unter Druck, auf etwa 170° erhitzt, so scheidet sich, wie *Senarmont* gezeigt, wasserfreies neutrales Magnesiumkarbonat aus, welches in seiner rhomboedrischen Kristallform und seiner Beständigkeit gegen verdünnte Säuren dem natürlichen Magnesit völlig gleicht. Dieser Versuch macht die Annahme sehr wahrscheinlich, dass der in der Natur vorkommende Magnesit auf einem dieser beiden Wege — jedenfalls aber unter Druck — entstanden ist.

**Erkl. 953.** Das natürliche Magnesiumkarbonat (Magnesitpat bzw. Magnesit) unterscheidet sich in chemischer Hinsicht von dem künstlich dargestellten neutralen Salze hauptsächlich dadurch, dass es erst oberhalb 300° langsam Kohlendioxyd verliert und in Magnesiumoxyd übergeht, dass es ferner von verdünnten Säuren nur langsam aufgelöst wird.

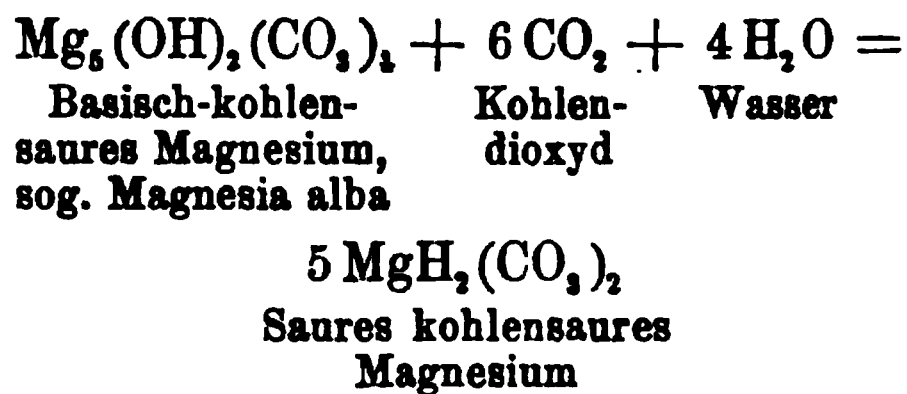
**Erkl. 954.** 1 Teil wasserhaltiges neutrales Salz löst sich bei 19° erst in 658 Teilen Wasser.

**Erkl. 955.** Das neutrale kohlensaure Magnesium, der natürliche Magnesit, dient zur Gewinnung des für die Mineralwasserfabrikation nötigen Kohlendioxyds. Zu diesem Zwecke wird dasselbe in Form von mittelgrossen Stücken mit Schwefelsäure behandelt, wobei gemäss der Gleichung:

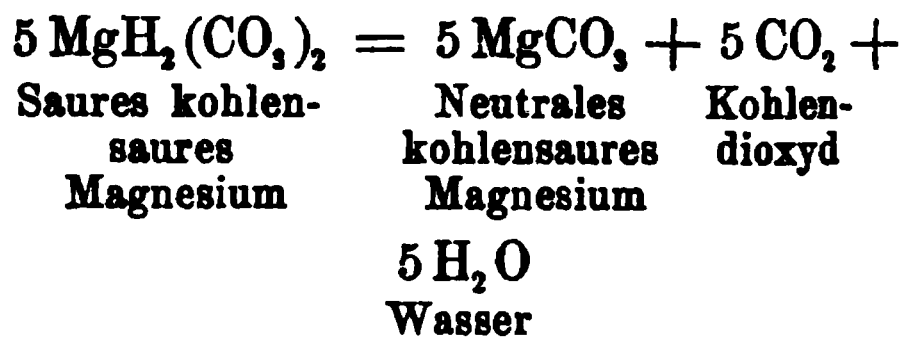


als Nebenprodukt schwefelsaures Magnesium gewonnen wird.

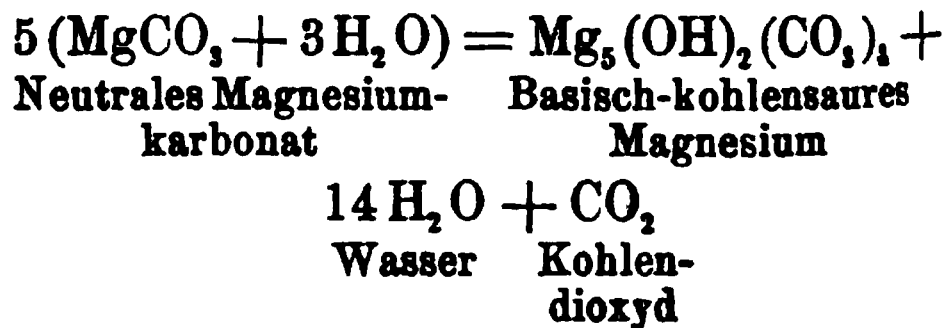
Magnesiumsalze gewinnen lässt, entsteht in folgender Weise: Das „Magnesia alba“ genannte basisch-kohlensaure Magnesium wird in Wasser suspendiert und nun bis zur Lösung des ersteren Kohlendioxyd eingeleitet. Hierbei bildet sich gemäss der Gleichung:



eine Auflösung von saurem kohlensaurem Magnesium, aus welcher beim Stehen an der Luft allmählich wasserhaltiges<sup>1)</sup>, neutrales Karbonat (=  $\text{MgCO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ ) sich abscheidet, indem das saure Salz folgende Zersetzung erleidet:



Dasselbe bildet — in angegebener Weise dargestellt<sup>2)</sup> — zu Warzen vereinigte rhombische Nadeln von der Zusammensetzung:  $\text{MgCO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$  und dem spezifischen Gewicht 1,875. Es ist in Wasser sehr schwer löslich<sup>3)</sup>. Bei 100° verliert es 2 Moleküle Wasser, bei 300° wird es total zersetzt und zwar unter Freiwerden von Kohlendioxyd in Oxyd ( $\text{MgO}$ ) verwandelt. Wird es mit Wasser längere Zeit erhitzt, so verwandelt es sich (bereits gegen 75°) langsam in basisch-kohlensaures Salz, sog. Magnesia alba, entsprechend der Gleichung:



Von verdünnten Säuren wird es glatt unter Kohlendioxydentwicklung<sup>4)</sup> in das

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 952.

<sup>2)</sup> „ „ 953.

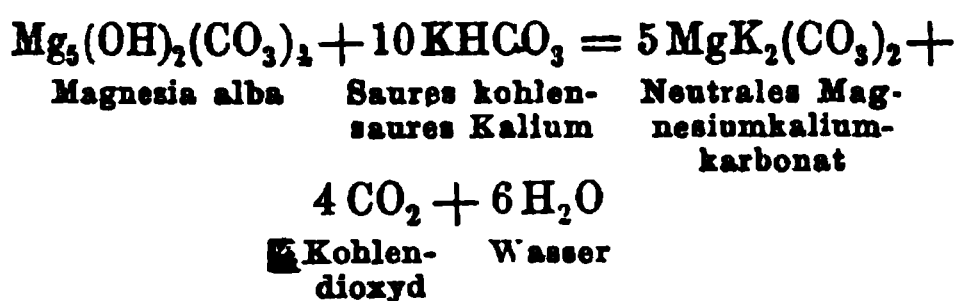
<sup>3)</sup> Siehe Erkl. 954.

<sup>4)</sup> „ „ 955.

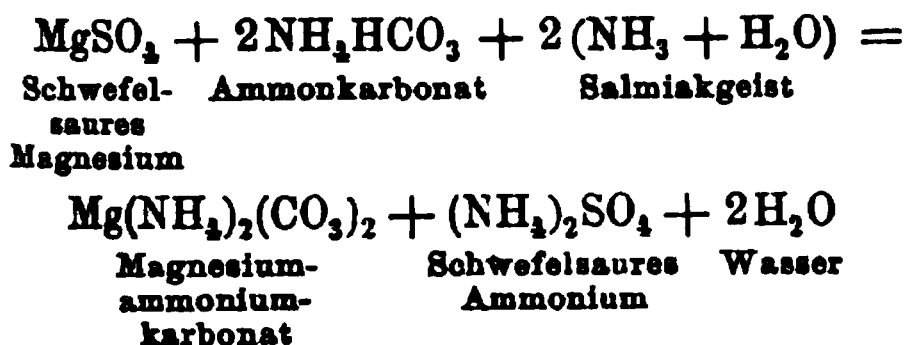
**Erkl. 956.** Das neutrale kohlensaure Magnesium ist durch die Fähigkeit ausgezeichnet, eine Reihe gut kristallisierender Doppelkarbonate zu bilden, von welchen die folgenden erwähnt sein mögen:

- 1). Neutrales Magnesium-Kaliumkarbonat . . =  $\text{MgK}_2(\text{CO}_3)_2$ ,
- 2). Neutrales Magnesium-Natriumkarbonat . . =  $\text{MgNa}_2(\text{CO}_3)_2$ ,
- 3). Neutrales Magnesium-Ammoniumkarbonat . . =  $\text{MgAm}_2(\text{CO}_3)_2$ ,
- 4). Neutrales Magnesium-Calciumkarbonat . . =  $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ .

Das neutrale Magnesiumkalium- und Magnesiumnatriumkarbonat entstehen unter anderem beim 12stündigen Digerieren von Magnesia alba mit einer gesättigten Lösung von saurem kohlensaurem Kalium bzw. Natrium gemäss der Gleichung:



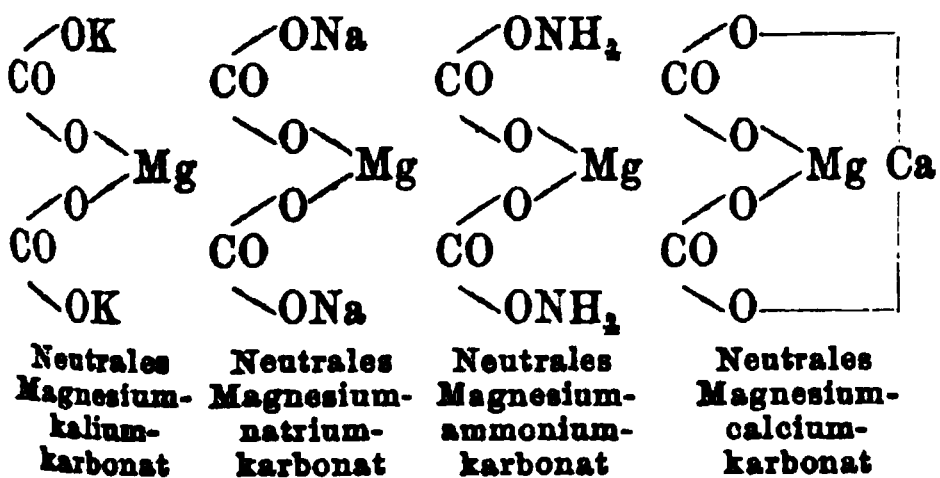
Beim Vermischen von Magnesiumsalzlösungen mit überschüssigen gewöhnlichen, d. h. saures Salz enthaltenden Ammonkarbonatlösungen scheidet sich nach einiger Zeit auf Zusatz von Salmiakgeist das Ammondoppelsalz aus, dessen Bildung der Gleichung:



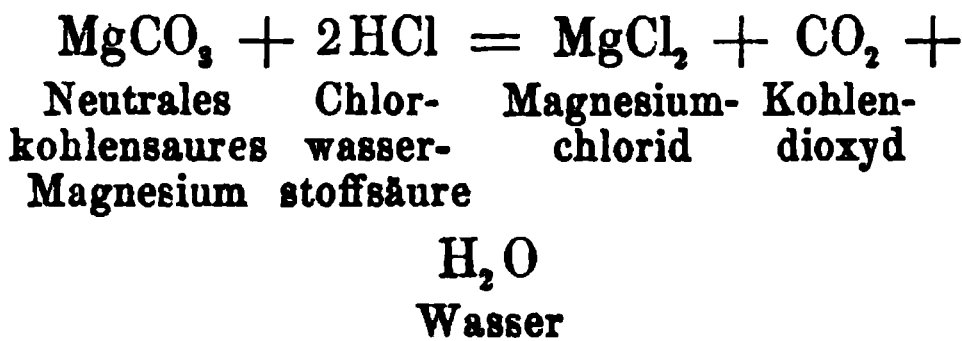
entspricht.

Aus kohlensaurem Magnesiumcalcium schliesslich besteht der natürlich vorkommende, reine Dolomit.

Auch diese Doppelsalze sind wegen ihres einheitlichen Charakters, der sich besonders in der Kristallform ausspricht, nicht als Gemische, sondern als wahre chemische Verbindungen zu betrachten. Denselben kommen daher folgende Formeln zu:

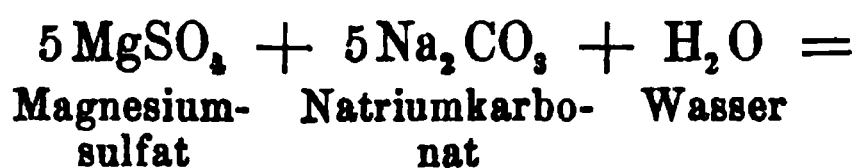


Salz der betreffenden Säure übergeführt; so geht es bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure gemäss der Gleichung:

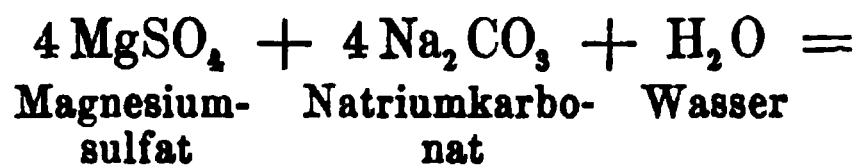


in lösliches Chlormagnesium über. Mit verschiedenen kohlensauren Salzen bildet es ferner charakteristische Doppelsalze<sup>1)</sup>.

2). **Basisch - kohlensaure Magnesiumsalze**<sup>2)</sup> oder basische Magnesiumkarbonate entstehen allgemein durch Einwirkung von Soda- oder Pottaschelösung auf Magnesiumsalze in wässriger Lösung. Die Zusammensetzung der hierbei entstehenden basischen Salze ist nach den Versuchsbedingungen wechselnd, indem bei gewöhnlicher Temperatur zwischen den genannten Reagentien Umsetzung im Sinne der Gleichung:



erfolgt, während bei Siedehitze die Reaktion folgenden Verlauf nimmt:



Das erstere dieser basischen Karbonate, welches in wasserhaltiger Form =  $\text{Mg}_5(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$  die sog. „Magnesia alba“ bildet, wird wegen ihrer vielseitigen Anwendung technisch im Grossen dargestellt<sup>3)</sup>, indem man Magnesiumsalzlösungen unter genau einzuhaltenden Bedingungen mit Soda fällt und den so erhaltenen Niederschlag nach bestimmter,

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 956.

<sup>2)</sup> „ „ 957.

<sup>3)</sup> „ „ 958.



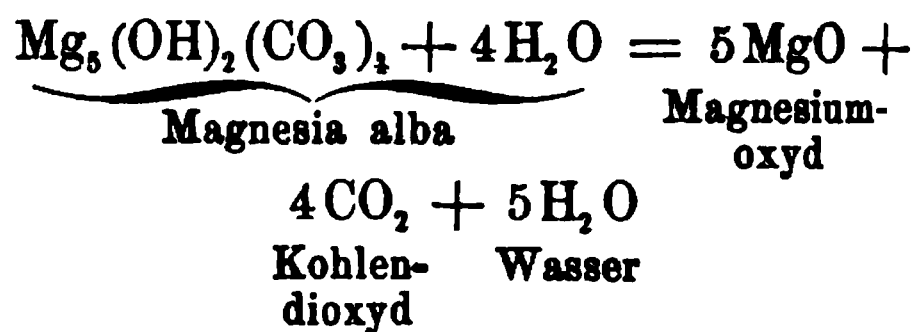
**Erkl. 957.** In der Natur findet sich ein „Hydromagnesit“ genanntes Mineral, welches die gleiche Zusammensetzung besitzt, wie *Magnesia alba*.

**Erkl. 958.** Als Ausgangsmaterial bei der technischen Darstellung von *Magnesia alba* dienen entweder Mineralwasser, welche reich an Bittersalz ( $\text{MgSO}_4$ ) sind, wie die von Bilin in Böhmen, oder die schwefelsaures und chlorwasserstoffsäures Magnesium enthaltenden Mutterlaugen, die bei der Abscheidung des Kochsalzes in den Salinen abfallen. Die betreffenden Flüssigkeiten werden mit Sodalösung behandelt und die entstandenen Niederschläge nach gewissen, von den Fabriken geheim gehaltenen Methoden getrocknet und dadurch in jener lockeren Form erhalten, welche für die *Magnesia alba* charakteristisch ist.

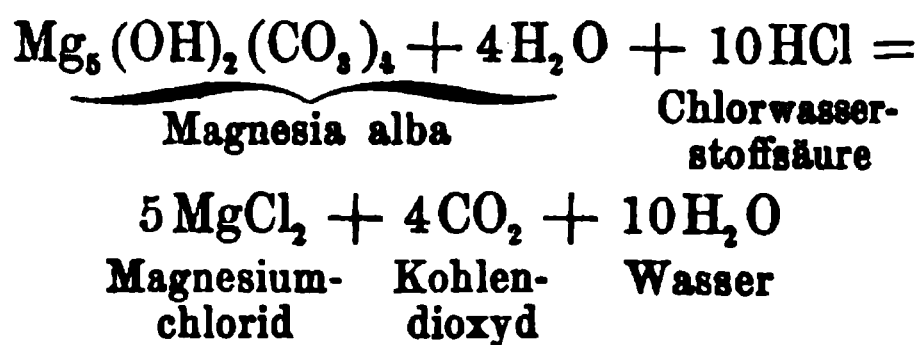
Letztere kommt in weissen, backsteinartigen lockeren Massen in den Handel und wurde früher hauptsächlich von England importiert, während jetzt deutsches Fabrikat bevorzugt wird.

**Erkl. 959.** Von den so überaus zahlreichen Benennungen, unter welchen dieses Produkt in den Handel gebracht wird, seien die folgenden erwähnt: Magnesiumkarbonat, kohlelsaure Bittererde, leichte weisse *Magnesia*, denen die lateinischen Bezeichnungen *Magnesium carbonicum*, *Magnesia carbonica*, *Magnesia alba levissima* (von *levissimus* = sehr leicht) entsprechen. Im Französischen wird dasselbe *Hydrocarbonate de magnésie*, im Englischen *Light carbonate of magnesia* genannt.

von den Fabriken geheim gehaltener Vorschrift trocknet. Dasselbe bildet ein weisses, sehr voluminöses Pulver, welches aus absolut einheitlichen, durchsichtigen, prismatischen Kristallen besteht. Es ist in reinem Wasser sehr schwer, in kohlendioxydhaltigem Wasser leicht löslich und besitzt schwach alkalische Reaktion. Beim Erhitzen verliert es zunächst (gegen  $100^\circ$ ) einen Teil des Wassers und etwas Kohlendioxyd, bei höherer Temperatur wird es unter Abgabe seines gesamten Kohlendioxyds gemäss der Gleichung:



in Magnesiumoxyd (*Magnesia usta*) verwandelt. Von verdünnten Säuren, z. B. Chlorwasserstoffsäure, wird es gleichfalls unter Entwicklung von Kohlendioxyd aufgelöst und in das Salz der betreffenden Säure verwandelt:



Die „*Magnesia alba*“<sup>1)</sup> findet in der Medizin als säuretilgendes Mittel vielfache Anwendung; sie dient auch zur Darstellung von gebrannter *Magnesia* und anderen Magnesiumpräparaten.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 959.

## 89). Ueber die Verbindungen des Magnesiums mit den Halogenen, die halogenwasserstoffsäuren Magnesiumsalze.

**Frage 226.** Was ist von den Haloidsalzen des Magnesiums bemerkenswert?

**Antwort.** Wie vom Baryum, Strontium und Calcium, so sind auch vom Magnesium sämtliche Verbindungen mit den vier Halogenen bekannt:



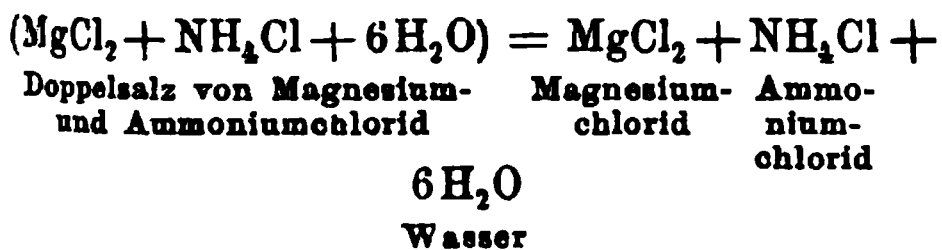
**Erkl. 960.** Für das Magnesiumchlorid sind noch die folgenden Bezeichnungen gebräuchlich: Salzsäure Magnesia oder lateinisch Magnesium chloratum, Magnesia chlorata. Von den Franzosen wird es Chlorure de magnésium und von den Engländern Chloride of magnesium genannt.

**Erkl. 961.** Das Magnesiumchlorid findet sich natürlich als Bestandteil der Mineralien: Carnallit ( $\text{MgCl}_2 + \text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ ), Tachhydrit ( $2\text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ ), Boracit ( $2\text{Mg}_3\text{B}_6\text{O}_{15} + \text{MgCl}_2$ ) und Kainit ( $\text{MgCl}_2 + \text{MgSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ ). Dieselben gehören sämtlich zu den sog. Abraumsalzen, welche z. B. bei Stassfurt die Salzlager bedecken.

**Erkl. 962.** 1 Teil des sechsfach gewässerten Chlormagnesiums ( $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ) löst sich in 0,6 Teilen kalten, in 0,273 Teilen heissen Wassers.

**Erkl. 963.** Chlormagnesium wird bei verschiedenen Prozessen der chemischen Grossindustrie als Nebenprodukt erhalten, z. B. bei der Gewinnung von Chlorkalium aus den sog. Abraumsalzen<sup>1)</sup>, bei der Verarbeitung derjenigen Mutterlaugen, welche in den Gradierwerken nach Abscheidung des Kochsalzes hinterbleiben, ferner in den Mineralwasserfabriken, wenn zur Zersetzung des natürlichen Magnesits Salzsäure verwandt wird.

**Erkl. 964.** Zur Darstellung von wasserfreiem Chlormagnesium versetzt man eine wässrige Lösung des sechsfach gewässerten Salzes mit soviel Salmiak, dass dieselbe gleiche Moleküle beider enthält. Es bildet sich dann das Doppelsalz:  $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + 6\text{H}_2\text{O}$ , welches sich beim Eindampfen der Lösung zunächst abscheidet, beim Erwärmen wasserfrei wird und bei höherer Temperatur (gegen  $460^\circ$ ) unter Entweichen von Salmiak vollständig zersetzt wird, so dass gemäss der Gleichung:



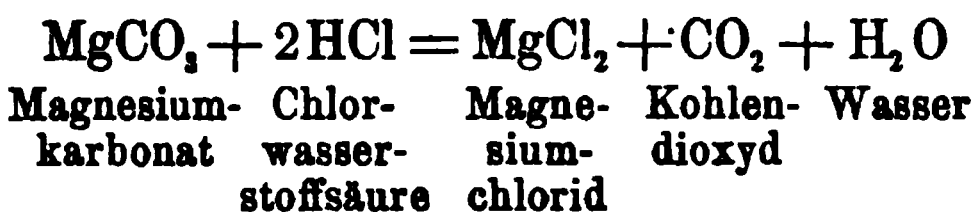
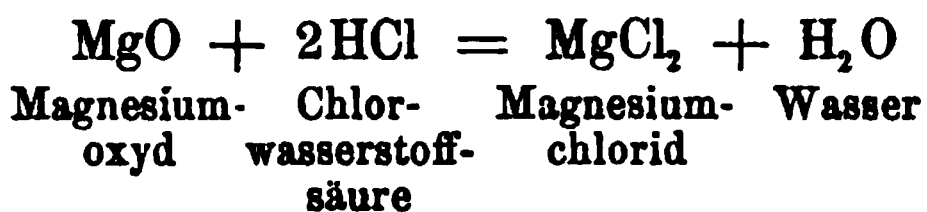
reines wasserfreies Magnesiumchlorid zurückbleibt.

**Erkl. 965.** Ausser dem in voriger Erkl. 964 angegebenen Ammondoppelsalz ( $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + 6\text{H}_2\text{O}$ ), welches in grossen, farblosen, rhombischen Kristallen kristallisiert, sind noch die beiden Doppelsalze mit Chlorkalium und Chlorcalcium bekannt.

Das Chlorkaliumdoppelsalz ( $\text{MgCl}_2 + \text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ ) kann beim Eindampfen einer wäs-

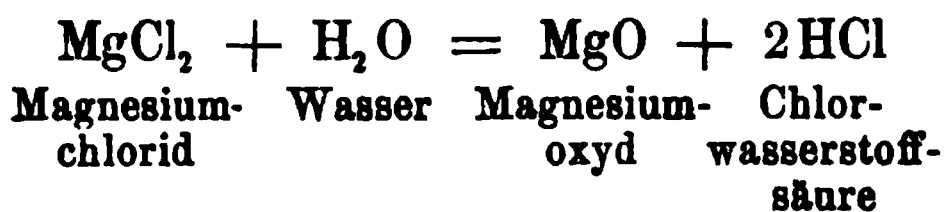
- a). Chlormagnesium =  $\text{MgCl}_2$ ,
- b). Brommagnesium =  $\text{MgBr}_2$ ,
- c). Jodmagnesium =  $\text{MgJ}_2$ ,
- d). Fluormagnesium =  $\text{MgFl}_2$ .

1). Das Chlormagnesium oder Magnesiumchlorid<sup>1)</sup> =  $\text{MgCl}_2$  entsteht in Lösung unter anderem beim Auflösen von Magnesiumoxyd oder -karbonat in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gemäss den Gleichungen:



und kann durch Verdampfen der so erhaltenen wässrigen Lösungen gewonnen werden (als sechsfachgewässertes Salz =  $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ).

In dieser Form bildet dasselbe<sup>2)</sup> äusserst leicht zerfliessliche (hygroskopische), monokline Prismen von widerlich stechendem Salzgeschmack. In Wasser ist es sehr leicht löslich<sup>3)</sup>, auch von Weingeist wird es reichlich gelöst. Beim Erhitzen gibt dasselbe einen Teil seines Wassers ab, wobei es aber gleichzeitig teilweise in Magnesiumoxyd übergeht, indem gemäss der Gleichung:



durch die Einwirkung des Wassers das Chlor des Magnesiumchlorids als Chlorwasserstoffsäure entweicht, während unlösliches Magnesiumoxyd (Magnesia) gebildet wird. Aus diesem Grunde lässt sich wasserfreies Chlormagnesium in reiner Form durch Eindampfen wässriger Lösungen des wasserhaltigen Chlorids nicht darstellen<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 960.

<sup>2)</sup> „ „ 961.

<sup>3)</sup> „ „ 962.

<sup>4)</sup> „ „ 963.

<sup>1)</sup> Siehe Antw. auf Frage 49 und Erkl. 117.



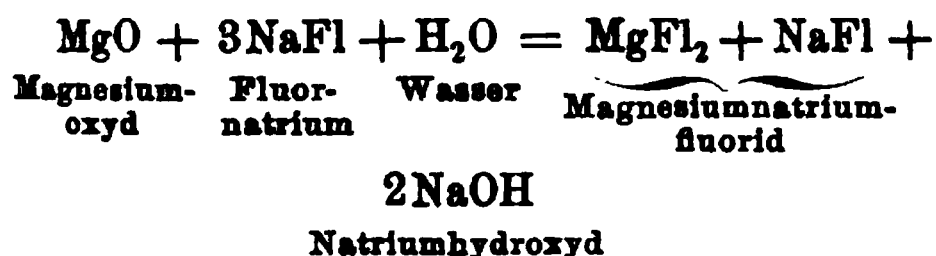
auf anderen Wegen erhaltenen Produkten erfolgreich konkurrieren.

**Erkl. 968.** Spurenweise kommt auch Brommagnesium im Meerwasser und in den meisten Salzsoolen vor.

**Erkl. 968 a.** Das Magnesiumbromid vermag — ähnlich dem Chlorid — verschiedene Doppelsalze zu bilden, wie z. B. mit Kaliumbromid das Salz:  $\text{MgBr}_2 + 2\text{KBr} + 6\text{H}_2\text{O}$ , welches in farblosen, rhombischen Prismen kristallisiert.

**Erkl. 969.** In der Natur findet sich das Fluormagnesium als sogen. Sellaite, welcher rhombisch kristallisiert.

**Erkl. 970.** Auch ein Magnesiumdoppelfluorid von der Zusammensetzung:  $\text{MgF}_2 + \text{NaF}$  ist bekannt. Dasselbe entsteht durch Eintragen von Magnesia (1 Teil) in eine Lösung von Fluornatrium (3 Teilen) gemäss der Gleichung:



hierbei zum Teil in Oxyd verwandelt wird. In seinem übrigen Verhalten gleicht es <sup>1)</sup> völlig dem Chlorid.

3). Das Magnesiumjodid oder Jodmagnesium =  $\text{MgJ}_2$ , welches beim Neutralisieren von wässriger Jodwasserstoffsäure mit Magnesia alba erhalten wird, bildet wasserhaltige, sehr zerfliessliche Kristalle, welche beim Erhitzen die gleiche Zersetzung wie das Bromid <sup>2)</sup> erleiden, und zwar noch leichter als dieses.

4). Das Magnesiumfluorid oder Fluormagnesium =  $\text{MgF}_2$  lässt sich durch Auflösen von Magnesia alba in wässriger Fluorwasserstoffsäure darstellen und scheidet sich aus einer so gewonnenen, durch Eindampfen konzentrierten Lösung als amorphes, luftbeständiges Pulver aus, welches bei Weissglut unzersetzt schmilzt und beim Erkalten zu einer aus Blättchen bestehenden Masse erstarrt. In Wasser und verdünnter Fluorwasserstoffsäure ist dasselbe unlöslich <sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 968.

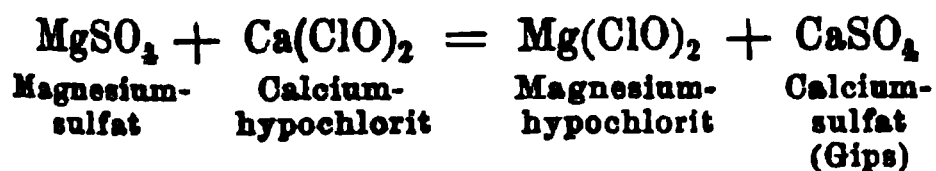
<sup>2)</sup> „ „ 968 a.

<sup>3)</sup> „ „ die Erkl. 969 und 970.

## 90). Ueber die Verbindungen des Magnesiums mit den Halogenen und Sauerstoff, über die Magnesiumsalze der Halogenoxysäuren.

**Frage 227.** Was ist über die wichtigeren Magnesiumsalze der Halogenoxysäuren anzuführen?

**Erkl. 971.** Wässrige Lösungen von unterchlorigsaurem Magnesium oder Magnesiumhypochlorit =  $\text{Mg}(\text{ClO})_2$  entstehen, wie bereits in Erkl. 871 angegeben, auf Zusatz von schwefelsaurem Magnesium zu wässrigen Chlorkalklösungen entsprechend der Gleichung:



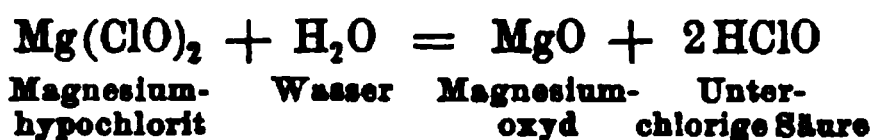
Dieselben sind äusserst leicht zersetzlich und zerfallen weit schneller als Chlorkalklösungen gemäss der Gleichung:

**Antwort.** Genauer untersucht sind die folgenden halogenoxysauren Magnesiumsalze <sup>1)</sup>:

- Chlorsaures Magnesium . . . . =  $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ ,
- Bromsaures Magnesium . . . . =  $\text{Mg}(\text{BrO}_3)_2$ ,
- Jodsaures Magnesium . . . . =  $\text{Mg}(\text{JO}_3)_2$ .

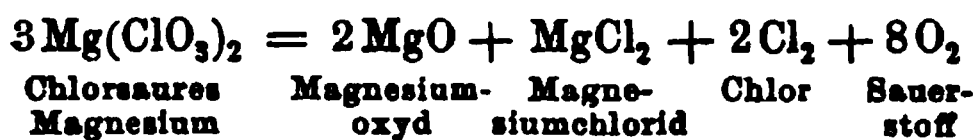
1). Das chlorsaure Magnesium oder Magnesiumchlorat =  $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$  entsteht durch doppelte Umsetzung zwischen

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 971.



in Magnesiumoxyd und unterchlorige Säure. Auf dieser Eigenschaft beruht die Anwendung von Magnesiumsulfat an Stelle von Säuren zum Zersetzen wässriger Chlorkalklösungen <sup>1)</sup> beim Bleichen empfindlicher Materialien, die von Säuren leicht angegriffen würden.

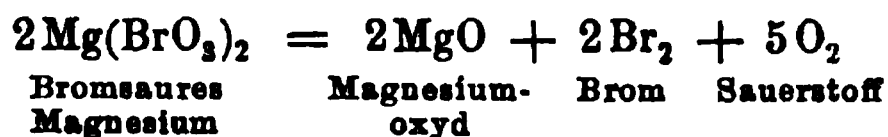
**Erkl. 972.** Die Zersetzung des Magnesiumchlorats bei 120° erfolgt im Sinne der Gleichung:



Unter Freiwerden von Chlor und Sauerstoff bildet sich hierbei ein Gemenge von Magnesiumoxyd und Chlormagnesium.

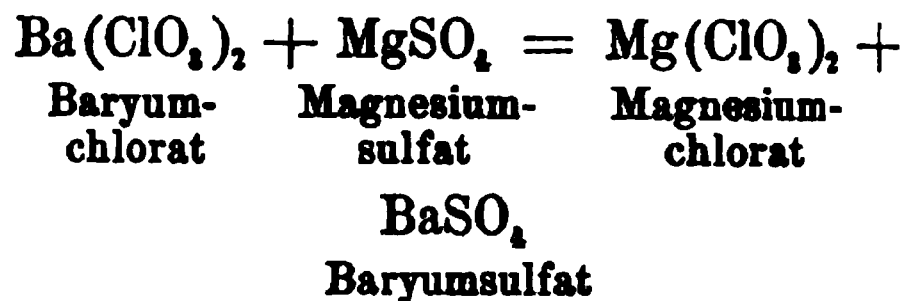
**Erkl. 973.** Magnesiumperchlorat =  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  ist durch Sättigen von wässriger Ueberchlorsäure mit Magnesia alba und Eindampfen der hierbei erhaltenen Lösung dargestellt worden. Es bildet zerfliessliche, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Kristalle.

**Erkl. 974.** Die Zersetzung, welche das wasserfreie Magnesiumbromat beim Erhitzen über 200° erleidet, verläuft im Sinne der Gleichung:



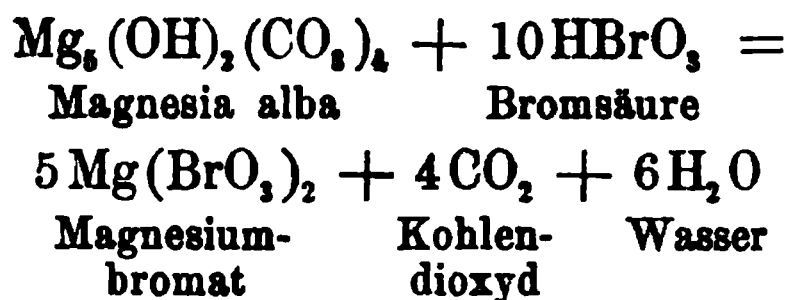
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 871.

Baryumchlorat <sup>1)</sup> und schwefelsaurem Magnesium in wässriger Lösung gemäss der Gleichung:



Durch Verdunsten der vom (unlöslichen) Baryumsulfat abfiltrierten Lösung über Schwefelsäure gewinnt man das sechsfachgewässerte Chlorat =  $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  als kristallinische Masse. Dasselbe ist an der Luft leicht zerfliesslich, in Wasser und Alkohol löslich und schmilzt gegen 40°. Beim weiteren Erhitzen (120°) zersetzt es sich vollständig <sup>2)</sup>.

2). Das bromsaure Magnesium oder Magnesiumbromat =  $\text{Mg}(\text{BrO}_3)_2$  wird am einfachsten durch Neutralisieren von wässriger Bromsäure mit Magnesia alba erhalten entsprechend der Gleichung:



Es hinterbleibt beim Eindampfen obiger Lösung als wasserhaltige, oktaedrische Masse von folgender Zusammensetzung:  $\text{Mg}(\text{BrO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Es ist in Wasser leicht löslich, schmilzt zunächst beim Erwärmen, wird gegen 200° wasserfrei und zersetzt <sup>3)</sup> sich bei höherer Temperatur total in Magnesia, Brom und Sauerstoff.

3). Das jodsaure Magnesium oder Magnesiumjodat =  $\text{Mg}(\text{JO}_3)_2$ , durch Sättigen von Jodsäurelösung mit Magnesia alba und Eindampfen der so erhaltenen Lösung dargestellt, bildet mit 4 Molekullen Wasser grosse monokline Kristalle, die in Wasser sich leicht lösen und erst bei 210° ihr Kristallwasser verlieren.

<sup>1)</sup> Siehe Antw. auf Frage 184.

<sup>2)</sup> „ die Erkl. 972 und 973.

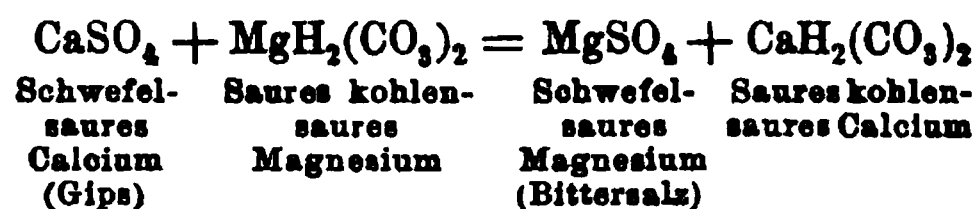
<sup>3)</sup> „ Erkl. 974.

7) " " 396.



$\text{MgCl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$ ), die beide in den Stassfurter Abraumsalzen enthalten sind.

Das Magnesiumsulfat bildet sich fortdauernd in der Natur und zwar immer da, wo Gipslösung mit saurem kohlensaurem Magnesium zusammenkommt, indem gemäss der Gleichung:



neben saurem kohlensaurem Kalk schwefelsaures Magnesium durch doppelte Umsetzung entsteht.

**Erkl. 978.** In früherer Zeit wurde das Bittersalz durch Verdampfen der natürlichen Bitterwasser dargestellt.

**Erkl. 979.** Die Gewinnung von Bittersalz aus den Abraumsalzen in Stassfurt bei der Chlorkaliumfabrikation geschieht in sehr einfacher Weise:

Man behandelt das rohe Abraumsalz mit wenig Wasser. Von diesem wird zunächst nur der leicht lösliche Carnallit  $= \text{MgCl}_2 + \text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$  aufgelöst, während ein hauptsächlich aus Kochsalz und Kieserit  $= \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  bestehendes Gemenge zurückbleibt (sog. Löserückstand). Bei weiterem Auslaugen mit Wasser löst sich das Chlornatrium, während gleichzeitig der Kieserit zu einem feinen, mehligem Pulver zerfällt. Dieses wird in besonderen, geneigt aufgestellten Rinnen durch Abschlemmen mit kaltem Wasser von dem beigemischten, spezifisch schwereren Anhydrit und leichteren, meist boracithaltigen Thonschlamm befreit und darauf in konische, hölzerne Formen gefüllt, worin dasselbe nach einiger Zeit infolge von Wasseraufnahme und teilweiser Umwandlung zu siebenfachgewässertem Salz steinhart wird.

Diese sog. Kieseritsteine liefern nach dem Glühen und Mahlen ein Produkt, welches fast 90 % an reinem Sulfat enthält und für die meisten technischen Zwecke direkt verwendbar ist. Zur Darstellung von siebenfachgewässertem Salz („Bittersalz“) lässt man die Steine zunächst an der Luft verwittern, löst sie dann in heissem Wasser unter gleichzeitigem Einblasen von Dampf und bringt diese Lösungen in flachen eisernen Gefässen zum Auskristallisieren. Nach dem Abgiessen der Mutterlauge von der ausgeschiedenen Kristallmasse wird letztere mit wenig Wasser gewaschen, um die letzten Spuren von Mutterlauge zu beseitigen, und dann bei niedriger Temperatur (nicht über 30°) getrocknet. Das so gewonnene Produkt ist absolut rein und kann selbst für medizinische Zwecke direkt verwandt werden.

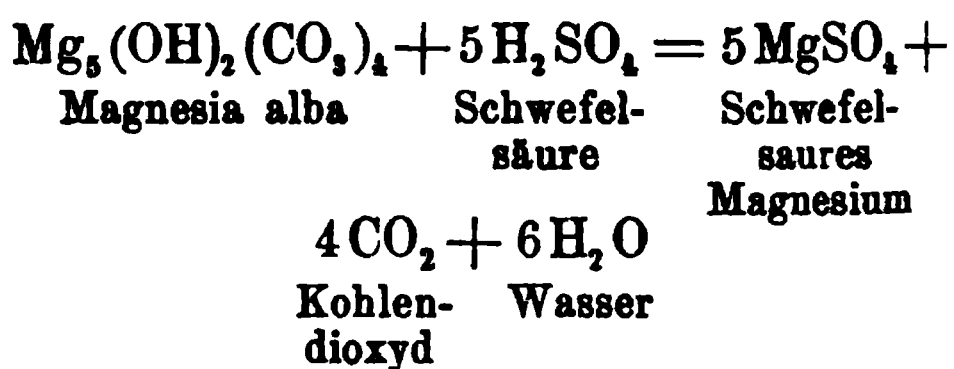
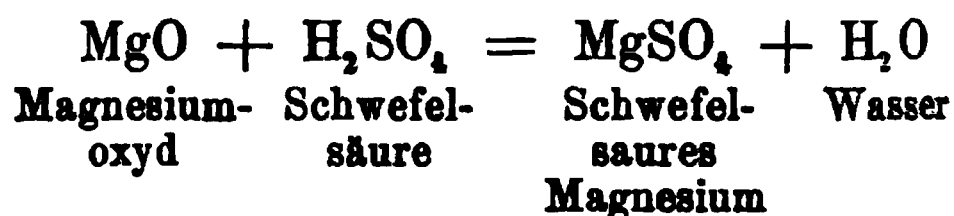
**Erkl. 980.** Auch aus den Mutterlauge von der Gewinnung des Kochsalzes aus Meerwasser,

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 116.

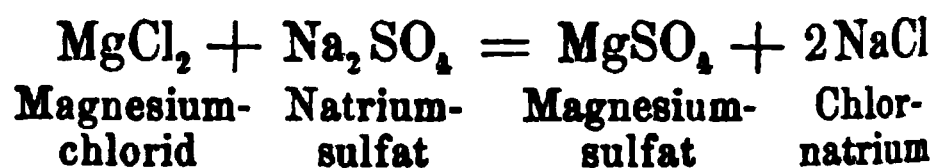
Das schwefligsaure Magnesium dient, in schwefeldioxydhaltigem Wasser gelöst — gleich dem sauren Calciumsulfat — zur Reingewinnung von Holzzellstoff für die Papierfabriken.

2). Das schwefelsaure Magnesium oder Magnesiumsulfat<sup>1)</sup> [„Bittersalz“]  $= \text{MgSO}_4$  kann unter anderem erhalten werden

a). durch Auflösen von Magnesiumoxyd oder Magnesia alba in wässriger Schwefelsäure gemäss den Gleichungen:



b). durch doppelte Umsetzung zwischen Chlormagnesium und Natriumsulfat im Sinne der Gleichung:



Dasselbe scheidet sich beim Gefrierenlassen seiner gesättigten Lösung als kristallinische Masse von der Zusammensetzung:  $\text{MgSO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  ab. Dieses zwölffachgewässerte Salz verwandelt sich oberhalb 0° in siebenfachgewässertes  $= \text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ , für welches die Bezeichnung „Bittersalz“ allgemein üblich ist und das in grossen Mengen als Nebenprodukt bei der Chlorkaliumfabrikation<sup>2)</sup> gewonnen wird.

Das bei gewöhnlicher Temperatur mit 7 Molekulan Wasser auskristallisierende Salz ( $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ) bildet vierseitige rhombische, in Wasser leicht lösliche<sup>3)</sup> Prismen von bittersalzigem Geschmack und dem spezifischen Gewicht 1,694. Wird es in wässriger Lösung auf etwa

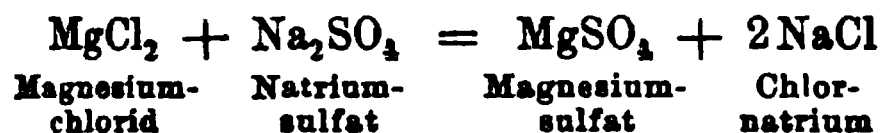
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 977.

<sup>2)</sup> „ die Erkl. 978—980.

<sup>3)</sup> „ Erkl. 981.



Soolwassern u. s. w. kann Bittersalz<sup>1)</sup> dargestellt werden. Die hierbei in Anwendung kommenden Verfahren sind verschieden, je nachdem hauptsächlich Chloride oder Sulfate zugegen sind. Im ersteren Falle — also bei Anwesenheit von Magnesiumchlorid — wird am zweckmässigsten Natriumsulfatlösung hinzugesetzt, wodurch gemäss der Gleichung:



das Magnesiumchlorid in Magnesiumsulfat verwandelt wird, welches bei niedriger Temperatur leicht anskristallisiert.

Aus solchen Laugen, die vorwiegend Sulfate enthalten, lässt sich das Bittersalz meist direkt durch Temperaturerniedrigung besonders in der Winterkälte abscheiden, oder durch Zusatz von Kaliumsulfat auch bei gewöhnlicher Temperatur in Form des schwerlöslichen Doppelsalzes  $= \text{MgSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  ausfällen. Da Magnesiumsulfat in Wasser leicht, Kaliumsulfat dagegen schwer löslich ist, so lässt sich durch Behandeln dieses Doppelsalzes mit wenig Wasser das Bittersalz ausziehen und von dem schwefelsauren Kalium trennen.

**Erkl. 981.** Bei 0° werden von 100 Teilen Wasser 54 Teile, bei 15° bereits 125 Teile des siebenfachgewässerten Salzes gelöst. In absolutem Alkohol ist es fast unlöslich, in wässerigem nur schwer löslich.

**Erkl. 982.** Das Magnesiumsulfat bildet eine grosse Reihe von Doppelsalzen, z. B. mit den Alkalisulfaten die folgende:



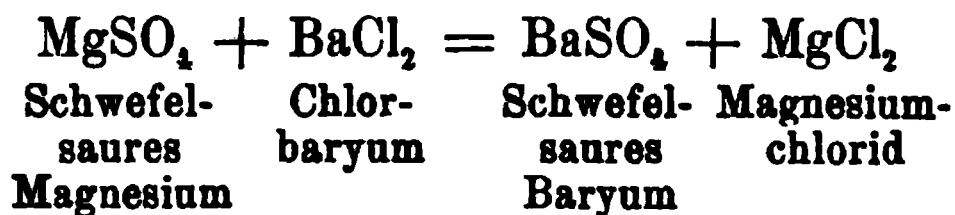
Dieselben entstehen, wenn heiss gesättigte Lösungen gleichmolekularer Mengen der Alkalisulfate und von Magnesiumsulfat vermischt und diese Gemische bis zur Kristallisation eingedampft werden.

Ausserdem existieren noch natürlich vorkommende Doppelsalze wie Kainit ( $\text{MgSO}_4 + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ ), Polyhalit ( $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ), welche in den Stassfurter Abraumsalzen enthalten sind.

70° erhitzt, so verwandelt es sich in sechsfachgewässertes Salz ( $\text{MgSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ ), welches auskristallisiert.

Beide schmelzen in ihrem Kristallwasser, verlieren dasselbe bei 150° bis auf 1 Molekul, welches erst bei weit höherer Temperatur (über 200°) entweicht, wobei wasserfreies Salz zurückbleibt. Letzteres stellt eine weisse Masse dar, welche bei Glühhitze fast unzersetzt schmilzt und das spezifische Gewicht 2,62 besitzt<sup>1)</sup>.

Ausser den für lösliche Magnesiumsalze allgemein gültigen Reaktionen zeigt dasselbe als lösliches schwefelsaures Salz noch die charakteristische Umsetzung mit Baryumchlorid, wobei im Sinne der Gleichung:



neben löslichem Chlormagnesium unlösliches Baryumsulfat entsteht.

Das schwefelsaure Magnesium findet eine äusserst vielseitige Anwendung:

- 1). hauptsächlich zum Appretieren von minderwertigen Baumwollen- und Leinestoffen, um diesen die Schwere und Dichte besserer Qualitäten zu verleihen,
- 2). in der Wollfärberei als Beize,
- 3). in der Medizin als Abführmittel entweder in fester Form (Bittersalz) oder in Lösung (Bitterwasser),
- 4). zur Darstellung verschiedener Magnesiumverbindungen,
- 5). in der analytischen Chemie als Bestandteil der sog. Magnesiamixtur zur Bestimmung von Orthophosphorsäure oder deren Salzen.

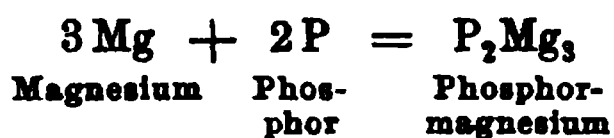
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 982.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 896.

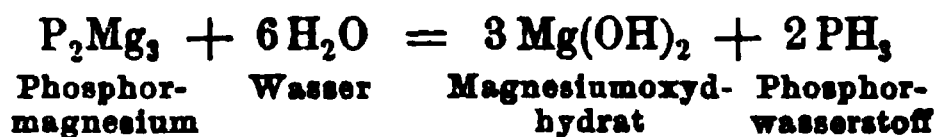
## 92). Ueber die Magnesiumsalze der Phosphorsäuren, die Magnesiumphosphate.

**Frage 229.** Was ist über die Darstellung und Eigenschaften der wichtigeren Magnesiumphosphate zu bemerken?

**Erkl. 983.** Wie das Calcium vermag auch das Magnesium beim Erhitzen im Phosphordampf sich mit Phosphor zu vereinigen, wobei gemäss der Gleichung:

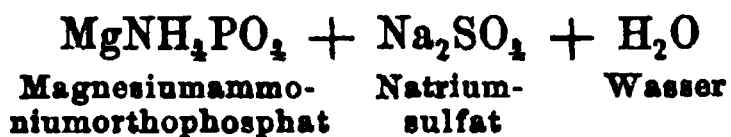
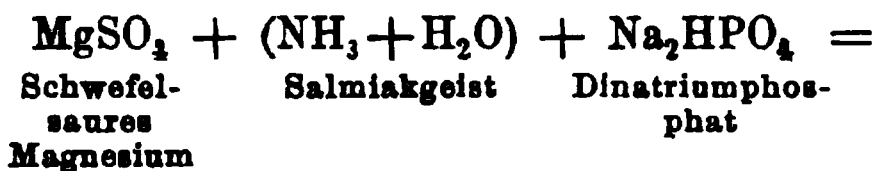


Phosphormagnesium entsteht. Dasselbe bildet eine harte, spröde, schwarze, schwer schmelzbare Masse. Während es selbst gegen konzentrierte Säuren sehr beständig ist, wird es von Wasser augenblicklich zersetzt und gemäss der Gleichung:

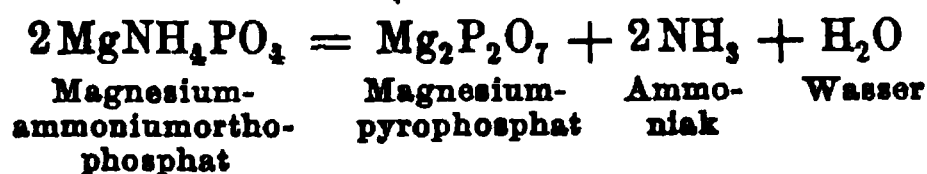


unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff in Magnesiumoxydhydrat verwandelt. Diese Reaktion lässt sich verwerten, um schnell Phosphorsäure oder Phosphate selbst in kleinen Mengen nachzuweisen, wie untenstehendes Experiment 6 zeigt.

**Erkl. 984.** Von hoher Bedeutung ist das Magnesiumammoniumdoppelsalz der Orthophosphorsäure =  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ . Dasselbe dient speziell zum analytischen Nachweis<sup>1)</sup> der löslichen Magnesiumsalze. Letztere setzen sich mit Dinatriumphosphat bei Gegenwart von Salmiakgeist und Salmiak vollständig zu schwerlöslichem kristallinischem Magnesiumammoniumorthophosphat um gemäss der Gleichung:



Man filtriert bei der quantitativen Bestimmung den entstandenen Niederschlag ab, trocknet und glüht denselben. Dabei verwandelt er sich gemäss der Gleichung:

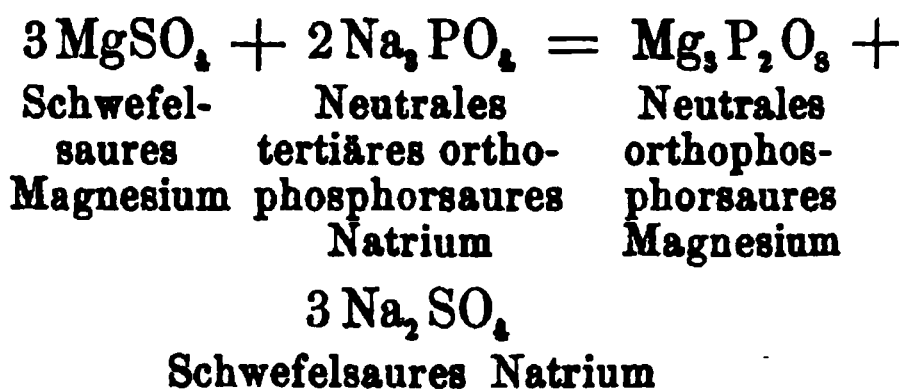


in pyrophosphorsaures Magnesium, aus dessen Gewicht weiter die Menge des vorhandenen Magnesiums berechnet werden kann.

**Antwort.** Wichtig sind nur die folgenden zwei Magnesiumphosphate<sup>1)</sup>:

- a). Neutrales orthophosphorsaures Magnesium . . . =  $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$ ,
- b). Einfachsaures orthophosphorsaures Magnesium =  $\text{MgHPO}_4$ .

1). Das neutrale orthophosphorsaure Magnesium oder Magnesiumorthophosphat =  $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$  entsteht beim Vermischen von Magnesiumsalzlösungen mit wässrigen Lösungen von neutralem (tertiärem) Natriumorthophosphat gemäss der Gleichung:



Dasselbe scheidet sich zunächst als flockiger Niederschlag aus, welcher jedoch allmählich kristallinisch wird und, wenn die Umsetzung bei gewöhnlicher Temperatur stattfand, die Zusammensetzung:  $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8 + 22 \text{H}_2\text{O}$  besitzt. Dieses Salz verwittert leicht und verwandelt sich dann in das beständigere siebenfachgewässerte Salz ( $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8 + 7 \text{H}_2\text{O}$ ), welches aus einem siedend heissen Gemische obiger Reagentien sofort ausfällt. In Wasser ist es fast unlöslich, in Säuren löst es sich leicht unter Bildung von einfachsaurem Salz. Bei 100° verliert es 2 Moleküle seines Kristallwassers, während der Rest desselben erst gegen 180° entweicht.

Das neutrale orthophosphorsaure Magnesium<sup>2)</sup> findet sich neben dem analogen Calciumsalze in geringerer Menge als dieses in den tierischen Knochen, im Harn, in den Getreidekörnern und wird durch letztere (z. B. mit dem Brot, Bier

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 499.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 983.

<sup>2)</sup> „ „ 984.

**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

**Bemerkt sei hier nur:**

- 1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.**
- 2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.**
- 3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.**
- 4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem Abonnementspreise von 25 Pfg. pro Heft.**
- 5). Die Reihenfolge der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.**
- 6). Das Werk enthält Alles, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.**
- 7). Das Werk ist ein praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch für Lehrer und Examinatoren, das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch für Fachleute und Techniker jeder Art.**
- 8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.**

---

 **Das vollständige**

## **Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte**

**kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.**

---

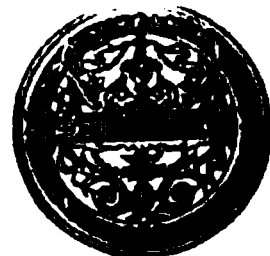
**Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.**



944. Heft.

Preis  
des Heftes  
**25 Pf.**

**Chemie**  
und chemische Technologie.  
Zweiter Band.  
Forts. v. Heft 933. — Seite 305—320.



Vollständig gelöste  
**Aufgaben-Sammlung**

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —  
mit  
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten  
erläutert durch  
**viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,**  
aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u., Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für  
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.  
zum einzig richtigen und erfolgreichen  
Studium, zur Forthilfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung  
der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von  
**Dr. Adolph Kleyer,**  
Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse  
in Frankfurt a. M.  
unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

**Chemie und chem. Technologie**

nach dem System Kleyer bearbeitet  
von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.  
Zweiter Band.

Fortsetzung von Heft 933. — Seite 305—320.

**Inhalt:**

Ueber die Magnesiumsalze der Phosphorsäuren, die Magnesiumphosphate. — Ueber die arsen- u. arsenigsauren, sowie über die antimon- u. borsäuren Magnesiumsalze. — Ueber die Magnesiumsalze der Kieselsäuren. — Anhang. — Ueber die Metalle der eigentlichen Erden. — Ueber das Aluminium. — Ueber die Darstellung u. Eigenschaften des Aluminiums. — Ueber die Verbind. des Aluminiums mit Sauerstoff, das Aluminiumoxyd. — Ueber die Verbind. des Aluminiums mit Sauerstoff u. Wasserstoff, die Aluminiumhydroxyde. — Ueber die Verbind. des Aluminiums mit Stickstoff u. Sauerstoff. — Ueber die Verbind. des Aluminiums mit den Halogenen, die Haloidsalze des Aluminiums. — Ueber die Verbind. des Aluminiums mit Chlor u. Sauerstoff, die halogen-oxydsäuren Aluminiumsalze.

Stuttgart 1891.

Verlag von Julius Maier.

**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

# PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25  $\mathcal{M}$  pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teils der mathematischen Disciplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit übrig bleibt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehalten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapital lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

**Stuttgart.**

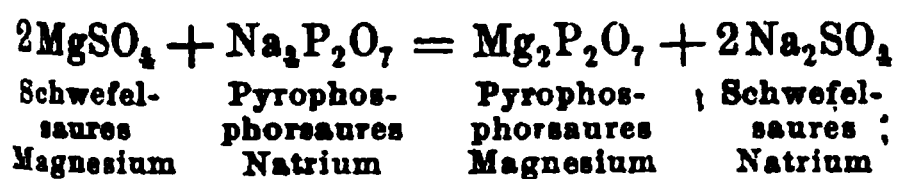
**Die Verlagshandlung.**



**Magnesiumammoniumorthophosphat** findet sich ferner stets im Guano, scheidet sich aus faulendem Harn ab und soll die Bildung gewisser Harnsteine veranlassen. Natürlich ist es an einzelnen Punkten in grossen rhombischen Kristallen aufgefunden; es führt dann den mineralogischen Namen: **Struvit**.

**Erkl. 986.** 1 Teil siebenfachgewässertes Dimagnesiummorthosphat löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 520 Teilen Wasser, 1 Teil des dreifachgewässerten Salzes in 500 Teilen.

Von den anderen phosphorsauren Magnesiumsalzen besitzt das Pyrophosphat insofern Wichtigkeit, weil es in der analytischen Chemie zur Bestimmung<sup>1)</sup> von Magnesium bzw. Phosphor dient. Ausser durch Glühen von Magnesiumammonorthophosphat bildet es sich auch durch doppelte Umsetzung zwischen Magnesiumsalzen (z. B. Magnesiumsulfat) und pyrophosphorsau-rem Natrium in wässriger Lösung gemäss der Gleichung:



Die übrigen Magnesiumphosphate sind zwar dargestellt, besitzen aber keine praktische Bedeutung.

**Experiment 6.** In ein einseitig geschlossenes Glasröhrchen füllt man zunächst etwas Magnesiumfeile oder -band, dann eine geringe Menge von irgend einem Phosphat, z. B. Dinatriumphosphat, und erhitzt nun über freier Flamme zum Glühen.

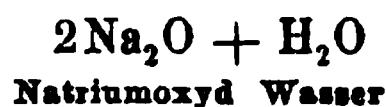
$$2\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 8\text{Mg} = \text{P}_2\text{Mg}_3 + 5\text{MgO} +$$

Dinatrium-  
phosphat

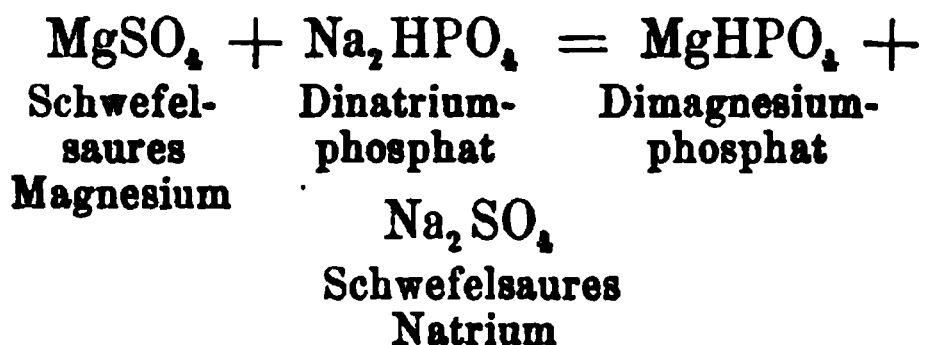
Magnesium

Phosphor-  
magnesium

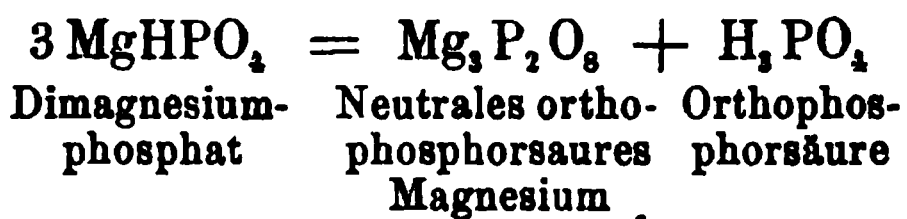
Magnesium-  
oxyd



2). Das einfachsaure orthophosphorsaure Magnesium oder Dimagnesiumphosphat =  $\text{MgHPO}_4$  bildet sich beim Vermischen wässriger Lösungen von Magnesiumsalzen und gewöhnlichem Dinatriumphosphat entsprechend der Gleichung:



• Es scheidet sich infolge seiner Schwerlöslichkeit aus und zwar bei gewöhnlicher Temperatur als siebenfachgewässertes <sup>3)</sup>, oberhalb 34° als dreifachgewässertes Salz <sup>4)</sup>. Beide sind in Wasser ziemlich schwer löslich und zerfallen beim Kochen mit Wasser äusserst leicht gemäss der Gleichung:



in neutrales orthophosphorsaures Magnesium und Orthophosphorsäure.

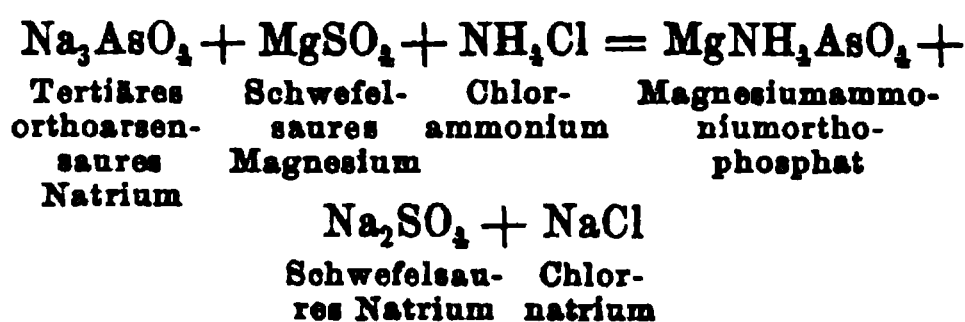
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 984.

1) Siehe Erkl. 985.  
2) „ „ 983.  
3) „ „ 986.  
4) „ „ 987.

### 93). Ueber die arsen- und arsenigsauren, sowie über die antimon- und borsäuren Magnesiumsalze.

**Frage 230.** Was ist über die Magnesiumsalze der Arsen- und Arsenigsauren, der Antimon- und Borsäuren bemerkenswert?

**Erkl. 988.** Das Magnesiumammoniumdoppelsalz der Orthoarsensäure bildet sich, wenn wässrige Lösungen von arsensauren Salzen mit Magnesiainmischung vermischt werden gemäss der Gleichung:



Dieses orthoarsensaure Salz entspricht hinsichtlich seiner Zusammensetzung dem analogen Phosphat ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ ), bildet mit 6 Molekülen Wasser eine kristallinische Masse, welche beim Erhitzen auf  $100^\circ$  bis auf  $\frac{1}{2}$  Molekül das gesamte Kristallwasser verliert und in das Salz:  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  oder  $2\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  übergeht. Es dient zur Bestimmung der arsensauren Salze bzw. aller derjenigen Arsenverbindungen, welche in Arsensäure überführbar sind. Man trocknet zu diesem Zweck den Niederschlag bei  $100^\circ$  und berechnet aus der Formel  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  die vorhandene Arsensäure- bzw. Arsenmenge. Man kann es durch Glühen nicht in Pyroarsenat überführen, da es hierbei teilweise reduziert wird.

**Erkl. 989.** Von der hypothetischen Arsenigsaure, der sog. Metaarsenigsaure, ist ein neutrales Salz  $= \text{Mg}(\text{AsO}_2)_2$  noch nicht in reiner Form erhalten worden. Die beim Vermischen von Magnesiumsalz mit neutralem arsenigsaurem Natrium in wässriger Lösung entstehenden Niederschläge bestehen aus wechselnden Mengen von Magnesiumoxyd und Arsentrioxyd. Ähnliche Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung bilden sich auch beim Digerieren von arseniger Säure (Arsenik) mit Magnesiumoxyd (gebrannte Magnesia). Alle diese Doppelverbindungen sind in Wasser völlig unlöslich, und auf dieser Eigenschaft der Magnesia usta, Arsentrioxyd in unlösliches Magnesiumsalz zu verwandeln, beruht die Anwendung derselben als Bestandteil des bei Arsenikvergiftungen gebräuchlichen Gegengiftes<sup>1)</sup>.

**Antwort.** Einigermassengenauer untersucht sind nur die folgenden Salze:

a). von der Orthoarsensäure =  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ :

das neutrale orthoarsensaure  
Magnesium . . . =  $\text{Mg}_3\text{As}_2\text{O}_8$ ,

das einfachsaure orthoarsen-  
saure Magnesium =  $\text{MgHAsO}_4$ ,

das zweifachsaure orthoarsen-  
saure Magnesium =  $\text{MgH}_2\text{As}_2\text{O}_8$ ;

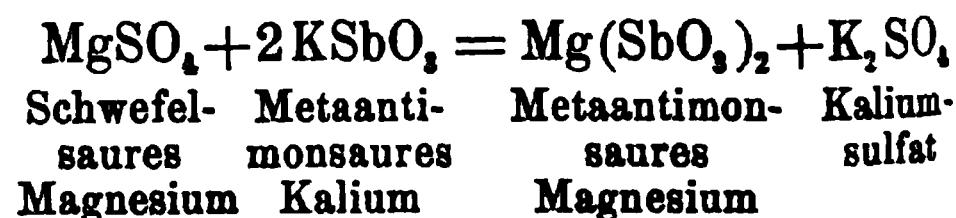
b). von der Metaantimonsäure =  $\text{HSbO}_3$ :

das neutrale metaantimon-  
saure Magnesium =  $\text{Mg}(\text{SbO}_3)_2$ ;

c). von der Metaborsäure =  $\text{HBO}_3$ :  
das neutrale metaborsaure  
Magnesium . . . =  $\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$ .

1). Die drei **Magnesiumorthoarsenate**<sup>1)</sup> entstehen, wie die analogen Calciumverbindungen, durch doppelte Umsetzung zwischen Magnesiumsalzen und den entsprechenden neutralen, einfachsauren bzw. zweifachsauren orthoarsensauren Alkalien. Sie bilden weisse Pulver und sind in Wasser, mit Ausnahme des zweifachsauren Salzes, schwer löslich. Dieses und das einfachsaure Salz sind sehr unbeständig und gehen leicht in neutrales Salz über<sup>2)</sup>.

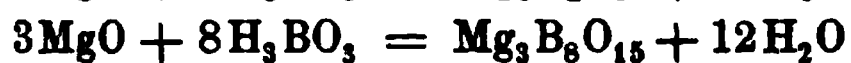
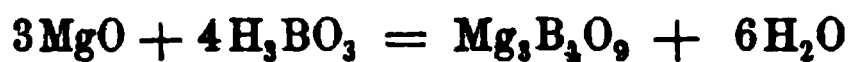
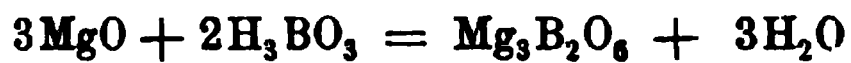
2). **Metaantimonsaures Magnesium** =  $\text{Mg}(\text{SbO}_3)_2$  ist durch Vermischen heiss-gesättigter Lösungen von Magnesiumsalz, z. B. Magnesiumsulfat mit metaantimon-saurem Kalium, dargestellt worden, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1960 Bd. I.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 988. <sup>2)</sup> Siehe Erkl. 989.

**Erkl. 990.** Durch Zusammenschmelzen von Magnesia mit wechselnden Mengen Orthoborsäure sind entsprechend den Gleichungen:

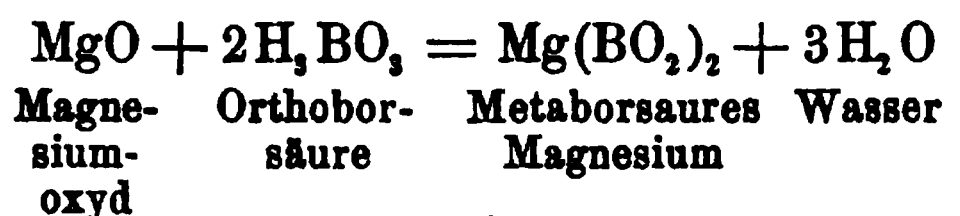


kompliziert zusammengesetzte Borate, die wechselnde Mengen von Magnesiumoxyd und Bortrioxyd enthalten, dargestellt worden. Sie bilden beim langsamen Erkaltenlassen der Schmelze eine strahlige, aus nadelförmigen Kristallen bestehende Masse, welche von Säuren erst in der Wärme gelöst wird. In die Reihe dieser Borate gehört auch der natürlich vorkommende Boracit, welcher sehr häufig den Gips (z. B. von Lüneburg) begleitet und eine Doppelverbindung von Magnesiumoctoborat mit Chlormagnesium =  $2\text{Mg}_3\text{B}_8\text{O}_{18} + \text{MgCl}_2$  darstellt.

Er bildet entweder kleine reguläre Kriställchen mit sog. tetraedrisch-hemiëdrischer Ausbildung oder körnige bis dichte Knollen von wechselnder Grösse.

Beim Erkalten fällt es in harten, glänzenden, wasserhaltigen Kristallen von der Zusammensetzung:  $\text{Mg}(\text{SbO}_3)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  aus; dasselbe lässt sich selbst durch Erhitzen auf  $300^\circ$  nicht in wasserfreies Salz überführen.

3). Das metaborsaure Magnesium =  $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$  entsteht durch Zusammenschmelzen von 1 Teil Magnesiumoxyd mit 3 Teilen Borsäure entsprechend der Gleichung:



Dasselbe scheidet sich aus seinen wässrigen Lösungen in der Kälte als wasserhaltige Kristallmasse von der Zusammensetzung:  $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2 + x\text{H}_2\text{O}$  aus und ist in Wasser nahezu unlöslich. Ausser diesem borsauren Salz sind eine Reihe verschieden zusammengesetzter Magnesiumborate beschrieben, welche durch Zusammenschmelzen von Magnesiumoxyd mit Borsäure erhalten werden<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 990.

## 94). Ueber die Magnesiumsalze der Kieselsäuren.

**Frage 231.** Was ist über die kiesel-sauren Magnesiumsalze bemerkenswert?

**Erkl. 991.** Ueber die Legierung von Magnesium mit Silicium, das sog. Siliciummagnesium, vgl. Erkl. 2141 Bd. I.

**Erkl. 992.** Von den Magnesiametasilikat enthaltenden Mineralien resp. Gesteinen besitzen die folgenden hohe Wichtigkeit:

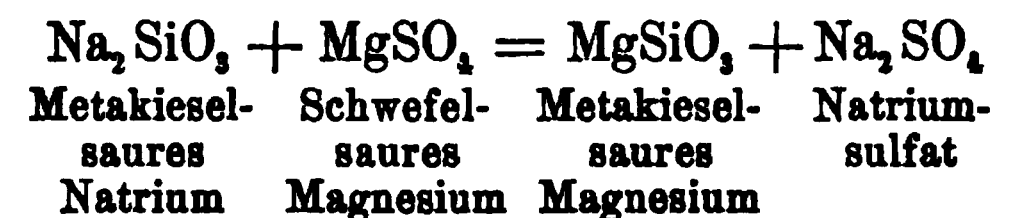
1). die zur Augitreihe gehörenden Mineralien und Gesteine von der allgemeinen Zusammensetzung:  $\text{MgSiO}_3 + \text{CaSiO}_3$ ;

2). die Mineralien und Gesteine der Hornblendereihe von der allgemeinen Formel:  $4\text{MgSiO}_3 + \text{CaSiO}_3$ .

In den genannten Mineralien und Gesteinen können Magnesium und Calcium durch Eisen, Mangan und Aluminium zum Teil vertreten sein.

3). Der Asbest, welcher wegen seiner überaus vielseitigen Anwendung (zur Darstellung unverbrennlicher Gewebe, von säurebeständigem

**Antwort.** Auf künstlichem Wege ist nur das metakieselsaure Magnesium =  $\text{MgSiO}_3$  dargestellt worden<sup>1)</sup>. Dasselbe entsteht auf Zusatz einer wässrigen Auflösung von metakieselsaurem Natrium zu verdünnter Magnesiumsalzlösung im Sinne der Gleichung:



Es scheidet sich zunächst als Gallerte aus, die beim Stehen kristallinisch wird und dann die Zusammensetzung:  $3\text{MgSiO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  besitzt. In Wasser ist es fast unlöslich, von konzentrierten Säuren wird es unter Abscheidung von Kieselsäure gelöst.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 991.

Papier, von gleichfalls gegen Säuren beständiger Pappe, sog. Asbestpapier und -pappe für Laboratorienzwecke) wichtig ist und eine äusserst feinfaserige Hornblendevarietät darstellt.

Von der Orthokieselsäure leitet sich der rhombisch kristallisierende, durch seinen Formenreichtum ausgezeichnete Olivin =  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  ab, aus welchem infolge von Zersetzung (unter Wasseraufnahme) die wegen ihrer vielseitigen technischen Verwendung wichtigen Mineralien: Serpentin ( $\text{H}_2\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$ ), Talk ( $\text{H}_2\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$ ) und Meerschäum ( $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_8 + 4\text{H}_2\text{O}$ ) entstanden ist.

Natürlich kommt das metakieselsaure Magnesium<sup>1)</sup> in einer grossen Reihe weitverbreiteter Mineralien und Gesteine vor.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 992.

## Anhang.

**Anmerkung 4.** Das Magnesium, welches, wie es bis vor Kurzem allgemein üblich war, im Vorhergehenden mit den Metallen: Baryum, Strontium und Calcium in eine Gruppe gestellt worden ist, unterscheidet sich in gewissen Punkten nicht wesentlich von den genannten drei Elementen. Dahin gehören vor allem:

- 1). die Eigenschaft des metallischen Magnesiums, das Wasser selbst bei Siedehitze nur äusserst schwer zu zersetzen;
- 2). die Löslichkeit des Magnesiumsulfats in Wasser, während Baryumsulfat darin absolut unlöslich ist und Strontium- und Calciumsulfat nur sehr schwer löslich sind.

In der That zeigt das Magnesium gewisse Aehnlichkeiten mit den Elementen: Beryllium, Zink und Cadmium, welche gleichfalls das Wasser nicht zu zersetzen vermögen, deren Sulfate ebenfalls leicht in Wasser löslich sind. Ein verwandtschaftlicher Charakter spricht sich ferner in dem Isomorphismus der meisten Verbindungen dieser obigen drei Elemente mit denen des Magnesiums aus. Daher wird — namentlich unter Zugrundelegung des sog. natürlichen oder periodischen Systems der Elemente — das Magnesium jetzt vielfach von den Erdalkalimetallen getrennt und mit Beryllium, Zink und Cadmium in eine Gruppe (sog. Magnesiumgruppe) gestellt.

Im vorliegenden Werke ist die ältere Einteilung beibehalten, da sie augenblicklich noch die am meisten gebräuchliche ist.

### c). Ueber die Metalle der eigentlichen Erden im allgemeinen.

**Frage 232.** Durch welche allgemeinen Eigenschaften sind die Metalle der eigentlichen Erden ausgezeichnet?

**Erkl. 993.** Zu den Metallen der eigentlichen Erden gehören die Elemente: Aluminium, Beryllium, Zirkonium, Scandium, Yttrium, Erbium, Terbium, Ytterbium, Thorium, Cerium, Lanthan und Didym. Von allgemeinerer Wichtigkeit ist zur Zeit nur das Aluminium, höchstens noch

**Antwort.** Die Metalle der eigentlichen Erden<sup>1)</sup>, welche mit Ausnahme des Aluminiums und Berylliums in metallischem Zustand (als Elemente) nicht eingehend untersucht sind, besitzen im allgemeinen ein höheres spezifisches Gewicht als Wasser und vermögen letzteres

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 993, Antw. auf Frage 5 und Erkl. 14.

das Beryllium, während die übrigen infolge ihres selteneren Vorkommens und ihrer oft schwierig zu bewerkstelligenden Abscheidung weniger Bedeutung in praktischer Hinsicht besitzen.

Mit den Erdmetallen stehen sie in gewissen Beziehungen, wohin namentlich die Eigenschaft der Oxyde, weder durch Kohlenstoff noch durch Wasserstoff reduzierbar zu sein, gehört.

bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu zersetzen. Ihre Sauerstoffverbindungen, welche als eigentliche „Erden“ bezeichnet werden, und die ihnen entsprechenden Hydroxydverbindungen sind in Wasser absolut unlöslich. Letztere setzen sich — ähnlich den Alkali- und Erdalkali-hydraten — mit Säuren zu Salzen um, besitzen aber gleichzeitig ausser diesem basischen auch sauren Charakter, indem sie bei der Behandlung mit starken Basen ebenfalls in Salze überzugehen vermögen.

## I. Ueber das Aluminium.

Symbol = Al. Atomgewicht = 27,0. Dreiwertig.

### Ueber die Darstellung und Eigenschaften des Aluminiums im allgemeinen.

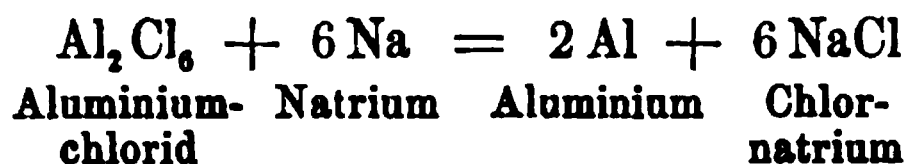
**Frage 233.** Wie wird metallisches Aluminium gewonnen und welche Eigenschaften besitzt dasselbe?

**Erkl. 994.** Der Name „Aluminium“ stammt von der lateinischen Bezeichnung „alumen“ für Alaun, jenes aus schwefelsaurem Aluminium und schwefelsaurem Kalium bestehende, seit den ältesten Zeiten bereits bekannte Doppelsalz. Das diesem zu Grunde liegende Oxyd (Erde) wurde Alaunerde genannt. Als nach Davys Entdeckung, dass die Erden Oxyde seien, im Jahre 1817 Wöhler zuerst durch Einwirkung von Natrium auf die aus dem Alaun bzw. der Alaunerde darstellbare Chlorverbindung (nach jetziger Bezeichnungsweise: Aluminiumchlorid =  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ) ein Metall erhielt, welches durch verschiedene chemische Prozesse sich in die sogen. Alaunerde wieder zurückverwandeln liess, wurde dieses Metall als Aluminium bezeichnet, um die nahe Beziehung zur Alaunerde auszudrücken. Für letztere kam dann später der jetzt noch allgemein gebräuchliche Name „Thonerde“ auf.

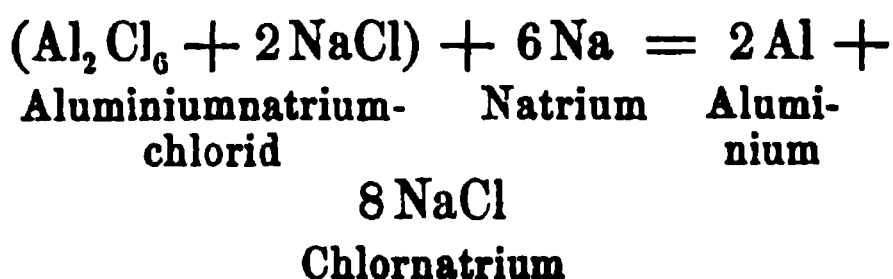
**Erkl. 995.** Das Aluminium gehört zu den auf unserer Erde am weitesten verbreiteten Metalle, findet sich aber nie frei, sondern stets in Verbindungen und zwar vorwiegend sauerstoffhaltigen, weit seltener als Fluorid. Als Oxyd bildet es die ausgezeichnet (rhomboedrisch) kristallisierenden, zu den geschätztesten Edelsteinen zählenden Mineralien: Korund, Rubin und Sapphir, ferner den als Schleifmaterial benutzten, nicht deutlich kristallisierenden Smirgel. Wasserhaltige Aluminiumhydroxyde von verschiedener Zusammensetzung sind die Mineralien: Diaspor ( $\text{H}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ ), Gibbsit ( $\text{H}_6\text{Al}_2\text{O}_8$ ) und der letzterem ähnliche, meist eisenhaltige

**Antwort.** Metallisches Aluminium<sup>1)</sup> lässt sich darstellen:

1). durch Glühen von Aluminiumchlorid mit metallischem Natrium gemäss der Gleichung:



2). auf ähnliche Weise unter Anwendung des Doppelsalzes von Chloraluminium mit Chlornatrium, welches beim Glühen mit Natriummetall leichter als Aluminiumchlorid allein im Sinne der Gleichung:



unter Abscheidung von metallischem Aluminium zersetzt wird.

Das Aluminium<sup>2)</sup> ist ein fast silberweisses, stark glänzendes Metall vom spezifischen Gewicht 2,583. Es ist sehr dehnbar und lässt sich zu dünnem Draht ausziehen und in äusserst dünne Blättchen

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 994.

<sup>2)</sup> „ „ 995.



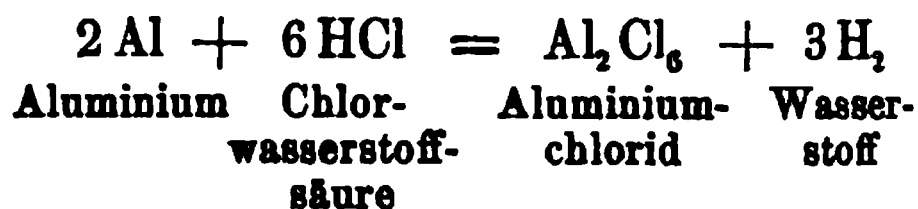
**Bauxit** ( $H_6Al_2O_6 + H_6Fe_2O_6$ ). Am wichtigsten sind jedoch die kiesel-sauren Salze des Aluminiums, welche als solche (einfache Thonerdesilikate) natürlich vorkommen in den Mineralien: Cyanit oder Disthen, Andalusit und Chiasolith von der gleichen Zusammensetzung:  $Al_2SiO_5$ , oder in Verbindung mit Alkali- und Erdalkalisilikaten die grosse Gruppe der fast überall als Mineralien oder Gesteine vorkommenden zusammengesetzten Thonerdesilikate bilden, zu denen hauptsächlich die eigentlichen Feldspate (z. B. Kalifeldspat =  $KAlSi_3O_8$ , Natronfeldspat =  $NaAlSi_3O_8$ ), die zahlreichen Mischfeldspate (wie Labrador =  $NaAlSi_3O_8 + CaAl_2Si_2O_{10}$ ), ferner die weitverbreiteten Vertreter der Glimmergruppe gehören. Das bei der Zersetzung dieser feldspathaltigen Mineralien und Gesteine entstehende Produkt — der sog. Thon — ist gleichfalls ein wasserhaltiges Thonerdesilikat von der Zusammensetzung:  $H_2Al_2Si_2O_8$ . Von einiger Bedeutung ist auch der auf Island in gewaltigen Ablagerungen vorkommende Kryolith, die Doppelverbindung von Aluminium- und Natriumfluorid ( $Al_2F_6 + 6NaF$ ), welche auf Soda verarbeitet wird. In natürlichen Wassern finden sich häufiger, stets aber nur äusserst geringe Mengen von Thonerde, gewisse Pflanzenaschen enthalten von letzterer gleichfalls nur unbedeutende Spuren, und im tierischen Organismus sind bis jetzt Aluminiumverbindungen überhaupt noch nicht nachgewiesen.

**Erkl. 996.** Das ausgehämmerte und zu dünnem Blech ausgewalzte Aluminium führt im Handel die Bezeichnung: Blattaluminium. In dieser Form wird das Aluminium beim Erhitzen in einer Sauerstoffatmosphäre in Oxyd verwandelt; auch vermag das Blattaluminium bei höherer Temperatur leicht zersetzend auf Wasser einzuwirken, indem es unter Wasserstoffentwicklung in Aluminiumhydroxyd bzw. Aluminiumoxyd übergeführt wird.

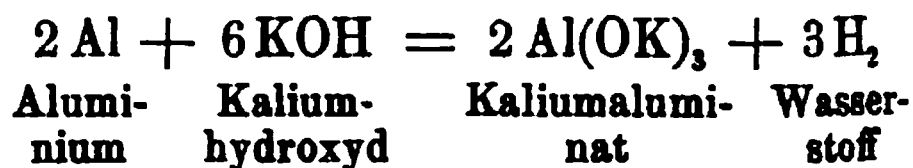
**Erkl. 997.** Hinsichtlich der Verwendung des Aluminiums sei erwähnt, dass die bei seiner Entdeckung allgemein ausgesprochenen grossen Hoffnungen nur zum Teil in Erfüllung gegangen sind. Neben einer Zahl von Vorzügen, die es z. B. dem Silber gegenüber besitzt (wie grössere Leichtigkeit, Beständigkeit an schwefelwasserstoffhaltiger Atmosphäre, bedeutende Härte, Festigkeit und Elasticität seiner Legierungen) besitzt es verschiedene Nachteile, die einer allgemeinen Benutzung hinderlich gewesen sind. Dahin gehören vor allem die geringe Widerstandsfähigkeit gegen gewisse chemische Reagentien (Alkalilaugen und Säuren), die Verminderung seiner Güte durch selbst nur in Spuren beigemengte, von der Fabrikation herrührende, nur schwer zu beseitigende Verunreinigungen und vor allem der relativ hohe Preis desselben.

Immerhin findet dieses „Metall aus Lehm“.

auswalzen<sup>1)</sup>. In der Rotglut schmilzt es, ohne sich zu verflüchtigen. An der Luft verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht, bei höherer nur wenig, und in kompakten Massen wird es selbst beim Schmelzen nur sehr oberflächlich oxydiert<sup>1)</sup>. Dasselbe vermag, wofern es nicht in Form des sog. Blattaluminiums<sup>1)</sup> verwandt wird, selbst bei höherer Temperatur Wasser nicht zu zersetzen. Von Salzsäure, sowohl verdünnter als konzentrierter, wird es gemäss der Gleichung:



unter lebhafter Wasserstoffentwicklung aufgelöst, indem eine Lösung von Aluminiumchlorid entsteht. Von Sauerstoffsäuren wird es entweder gar nicht oder erst in der Wärme verändert; während es von konzentrierter Salpetersäure nicht im Geringsten angegriffen wird, zersetzt es verdünnte Schwefelsäurelösungen zwar, aber erst bei längerem Erhitzen, unter Wasserstoffentwicklung. Von festen Alkalien wird es selbst bei anhaltendem Schmelzen nicht verändert, in verdünnter wässriger Kali- und Natronlauge löst es sich dagegen leicht auf, indem gemäss der Gleichung:



Wasserstoff in Freiheit gesetzt und lösliches Alkalialuminat gebildet wird. Salmiakgeist verhält sich ähnlich, wirkt aber bedeutend schwächer.

Es vereinigt sich ferner mit verschiedenen Metallen zu sog. Legierungen, von denen namentlich die mit Kupfer Wichtigkeit besitzt („Aluminiumbronze“).

Das metallische Aluminium findet — hauptsächlich wegen seiner Beständigkeit an der Luft und seines schönen Glanzes — vielfache Anwendung<sup>2)</sup> in der Schmuckwarenfabrikation<sup>3)</sup>, ferner als Legierung

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 996.

<sup>2)</sup> „ „ 997.

<sup>3)</sup> „ „ 998.



wie man es anfänglich nannte, eine ausgedehnte Verwendung.

**Erkl. 998.** Zu Schmuckwaren ist das Aluminium auch wegen seiner angenehm matten Farbe, seiner Leichtigkeit, Gussfähigkeit, Geschmeidigkeit und Fähigkeit der Ciselierung geeignet, so dass es als Ersatz für Silber vielfach benutzt wird.

**Erkl. 999.** Die unter dem Namen Aluminiumbronze bekannte Legierung wird durch Zusammenschmelzen von 5—10 Teilen Aluminium mit 95—90 Teilen Kupfer erhalten, besitzt goldgelbe Farbe, läuft selbst in der Glühhitze nicht an und hat wegen ihrer schätzenswerten Eigenschaften in neuerer Zeit besonders in der Uhrenindustrie eine vielseitige Verwendung gefunden.

Ausser zur Herstellung chemisch-physikalischer Instrumente dient das Aluminium auch zu chirurgischen Zwecken, z. B. zur Anfertigung von Arm- und Beinschienen.

**Erkl. 1000.** Trotz der unzähligen Versuche, das Aluminiummetall auf ähnlich einfachem Wege darzustellen, wie etwa die Metalle bei der hüttenmännischen Gewinnung, existiert zur Zeit noch kein wirklich rentables Verfahren, so dass der Preis des Aluminiums ein ziemlich hoher geblieben ist.

Die einzige Fabrik, welche augenblicklich Aluminium im Grossen fabriziert, ist die von Merle & Co. in Salindres bei Alais, von welcher jährlich ca. 2400 Kilo produziert werden; die Société Anonyme de l'Aluminium verarbeitet hauptsächlich dieses Rohprodukt weiter auf Handelsware.

mit Kupfer [sog. Aluminiumbronze <sup>1)</sup>] oder Silber zur Herstellung von Wagebalken für bessere physikalische und chemische Wagen, bei der Anfertigung verschiedener physikalischer Instrumente (z. B. für Fassungen an Fernröhren, Operngläsern etc.) und besonders als Material für Uhrgehäuse und Uhrfedern <sup>2)</sup>).

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 999.

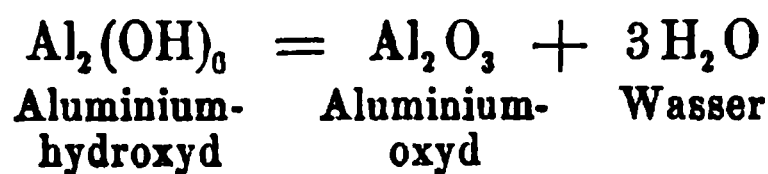
<sup>2)</sup> „ „ 1000.

## 95). Ueber die Verbindung des Aluminiums mit Sauerstoff, das Aluminiumoxyd.

**Frage 234.** Was ist über die Gewinnung, Eigenschaften und Verwendung des Aluminiumoxyds zu bemerken?

**Erkl. 1001.** Das natürliche Aluminiumoxyd, aus welchem die hexagonal-rhomboedrisch kristallisierenden Mineralien: Rubin (rot), Saphir (blau) und der durch Eisen meist verunreinigte Korund (braun), ferner der stets neben Eisenoxyd noch Siliciumdioxid enthaltende Smirgel bestehen, ist durch seine hohe Härte, welche der des Diamants nahekommt, ausgezeichnet. Vermöge derselben gehören die ersten beiden zu den am meisten geschätzten Edelsteinen, welche hauptsächlich in Indien und Ceylon im Sande der Flüsse gefunden werden. Wegen der Härte lässt sich der zu diesem Zweck meist pulverisierte und geschlämmte Smirgel als solcher oder in Form von Smirgel-

**Antwort.** Das auch Thonerde genannte Aluminiumoxyd =  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , welches die einzig bis jetzt bekannte Sauerstoffverbindung des Aluminiums bildet und in der Natur weit verbreitet vorkommt <sup>1)</sup>, lässt sich künstlich durch Glühen von Aluminiumhydroxyd gemäss der Gleichung:

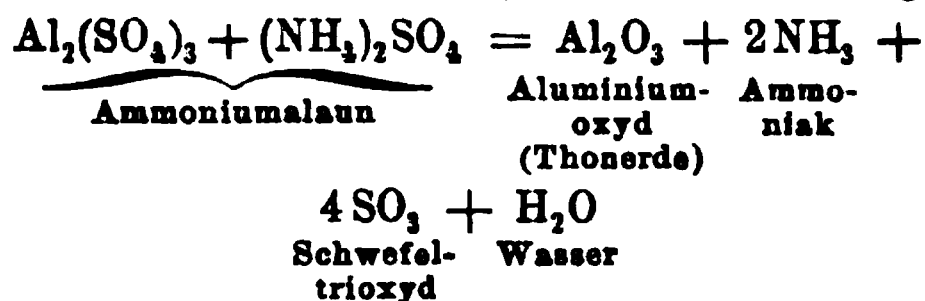


darstellen.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1001.

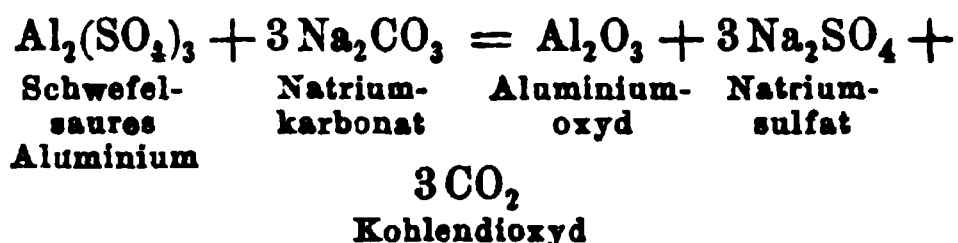
papier zum Schleifen und Polieren verwenden. Der Smirgel wird hauptsächlich von Kleinasien, der Insel Naxos oder aus dem Staate Massachusetts in Nordamerika importiert, wo sich derselbe in grossen kristallinen Massen weit verbreitet findet.

**Erkl. 1002.** Um ganz reines Aluminiumoxyd zu gewinnen, geht man zweckmässig von dem durch Umkristallisieren leicht rein zu erhaltenden Ammoniumalaun aus, welcher ein wasserhaltiges Doppelsalz von der Zusammensetzung:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$  darstellt. Beim Erhitzen wird er zunächst wasserfrei, und dieses wasserfreie Doppelsalz zersetzt sich beim starken Glühen gemäss der Gleichung:



in Aluminiumoxyd, welches wegen seiner Nichtflüchtigkeit zurückbleibt, während die übrigen Bestandteile des Alauns in Form gewisser stickstoffhaltiger Zersetzungsprodukte — herrührend von der Einwirkung des Ammoniaks auf Schwefeltrioxyd bzw. von der Unbeständigkeit des Ammonsulfats — entweichen.

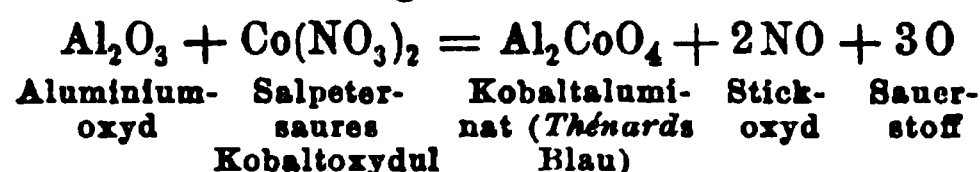
Auch durch Glühen von Aluminiumsulfat mit Soda lässt sich entsprechend der Gleichung:



Aluminiumoxyd in reiner Form gewinnen. Nur hinterbleibt hier die Thonerde mit Natriumsulfat gemengt, welches aber durch Ausziehen mit heissem Wasser leicht entfernt werden kann.

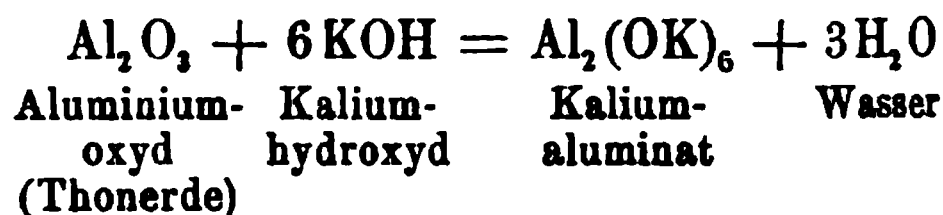
**Erkl. 1003.** Eine zum Nachweis von Thonerde vorteilhaft benutzte, äusserst scharfe Reaktion ist die folgende:

Man betupft das amorphe, aus Aluminiumverbindungen künstlich erhaltene Aluminiumoxyd mit einem Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul und glüht dasselbe am besten im Ohr eines Platindrahts. Die Masse schmilzt alsdann zu einem intensiv blau gefärbten Glas. Die hier auftretende Farbe ist auf das Entstehen von sog. *Thénardschem Blau* oder Kobaltultramarin zurückzuführen, das gemäss der Gleichung:

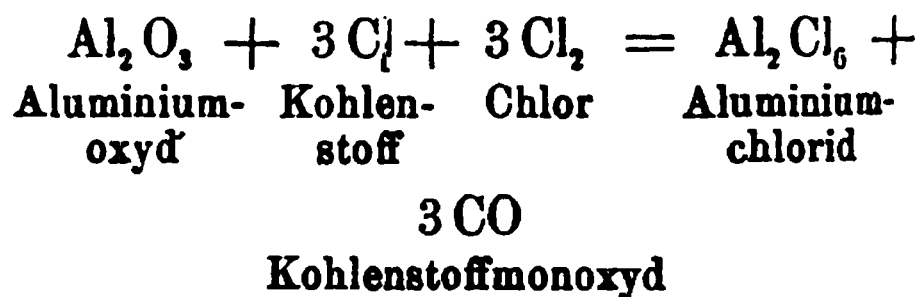


unter Stickstoffoxyd- und Sauerstoffentwicklung gebildet wird. Gleichen Ursprungs soll die Farbe des Saphirs sein und in ähnlicher Weise die des Rubins durch Spuren eines Chromaluminats bedingt sein.

Dieses künstliche Aluminiumoxyd bildet ein weisses amorphes Pulver<sup>1)</sup>, welches im heftigsten Offenfeuer unschmelzbar ist, im Knallgasgebläse aber zu einem klaren Glas schmilzt. Es ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich; von konzentrierten Säuren, z. B. Salzsäure, wird es nur dann gelöst, wenn es durch gelindes Glühen des Hydrats gewonnen worden ist, also weniger dichte Beschaffenheit besitzt, während durch starkes Glühen von Thonerdehydrat dargestelltes, dementsprechend dichteres und härteres Oxyd auch gegen konzentrierte Säuren beständig ist. Die Löslichkeit der Thonerde in wässerigen Alkalien ist gleichfalls abhängig von der mehr oder weniger dichten Beschaffenheit des Oxyds. Beim Zusammenschmelzen mit festen Alkalien wird es in lösliches Aluminat verwandelt gemäss der Gleichung:



Von Chlorgas allein wird es selbst bei höherer Temperatur nicht zersetzt, erst unter gleichzeitiger Mitwirkung von Kohle lässt es sich im Sinne der Gleichung:



in Chlorid überführen, wobei der abgeschiedene Sauerstoff als Kohlenoxyd entweicht<sup>2)</sup>.

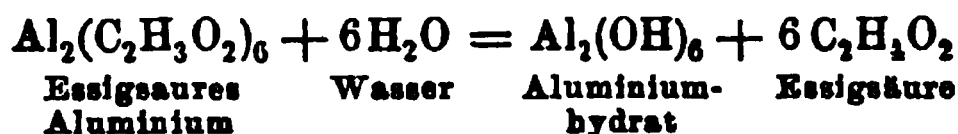
Das Aluminiumoxyd bildet hauptsächlich das Material bei der Fabrikation von Chloraluminium und wird künstlich für diesen Zweck vielfach dargestellt.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1002.

<sup>2)</sup> „ „ 1003.

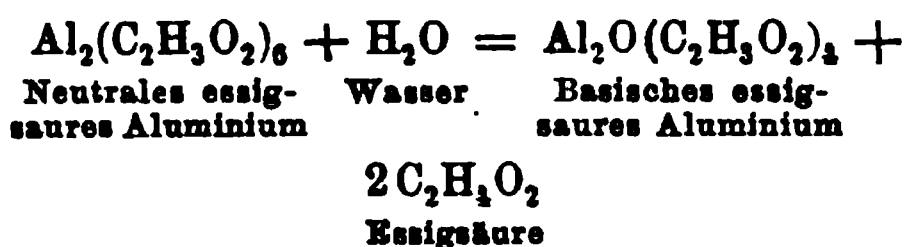


**Erkl. 1007.** Hinsichtlich der Anwendung des Aluminiumhydroxyds in der Färberei als sog. Beizmittel sei erwähnt, dass man meistens die zu färbenden Gewebe, Garne u. s. w. mit essigsaurem Aluminium zunächst tränkt, dann mittelst Wasserdampf erhitzt. Dadurch wird das nur wenig beständige essigsaure Salz gemäss der Gleichung:

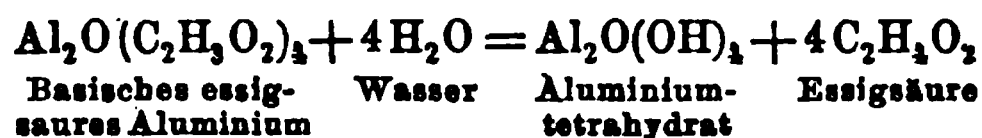


unter Bildung von flüchtiger Essigsäure in Aluminiumhydrat verwandelt, welches sich auf und in der Faser niederschlägt und fest daran haftet. Lässt man dann diese gebeizte Ware die Farbstofflösung passieren, so wird der Farbstoff mittelst des Hydrats auf der Faser befestigt („fixiert“).

**Erkl. 1008.** Ein lösliches Thonerdehydrat von der Zusammensetzung des Tetrahydrats =  $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_4$  lässt sich in der Weise gewinnen, dass man eine verdünnte wässrige Lösung von neutralem essigsaurem Aluminium kurze Zeit kocht. Gemäss der Gleichung:



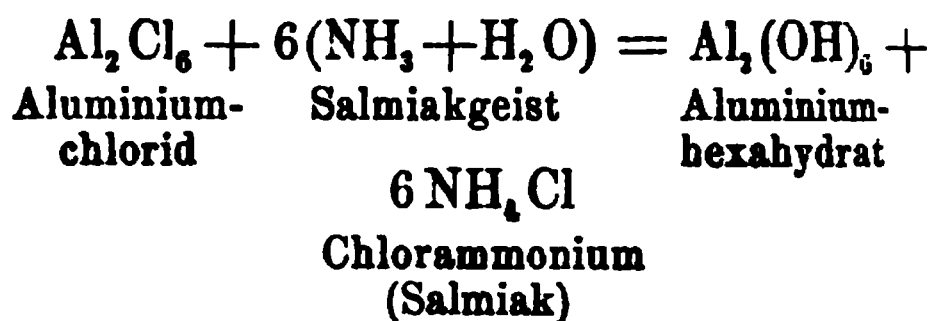
scheidet sich hierbei unter Abspaltung von Essigsäure schwerlösliches basisches Aluminiumacetat aus. Dieses löst sich bei längerem Kochen in der ungefähr 200fachen Menge Wasser und die so gewonnene Lösung wird durch etwa 10stündiges Erhitzen in geschlossenen Gefässen bei Wasserbadtemperatur vollständig zersetzt, indem neben freiwerdender Essigsäure im Sinne der Gleichung:



Aluminiumtetrahydrat gebildet wird, welches gelöst bleibt. Diese Lösung von sog. Metathonerdehydrat reagiert nach dem Abdestillieren der flüchtigen, bei der Reaktion entstehenden Essigsäure neutral und lässt sich, ohne zu koagulieren, bei Wasserbadtemperatur zu einem Sirup eindampfen, welcher die Zusammensetzung des Tetrahydrats besitzt. Durch Säuren, Alkalien und Salze werden jedoch Lösungen dieser Metathonerde mehr oder weniger leicht zum Gelatinieren gebracht. Die gleiche Wirkung erzeugen organische Farbstoffe, ohne dass Lackbildung eintritt.

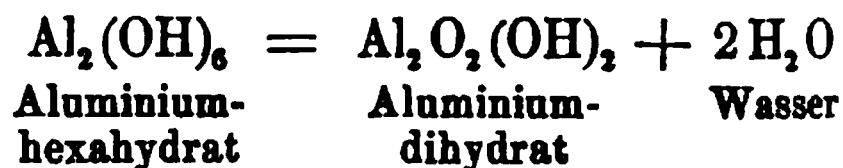
Auch dieses Hydrat wird bei beginnender Rotglut unter Wasserverlust in amorphes Aluminiumoxyd übergeführt.

**Erkl. 1009.** Die Salze der Aluminiumhydrate, die sog. Aluminate, entstehen im allgemeinen beim Schmelzen von amorphem Aluminiumoxyd



Umsetzung zu Hexahydrat und Ammoniumchlorid stattfindet.

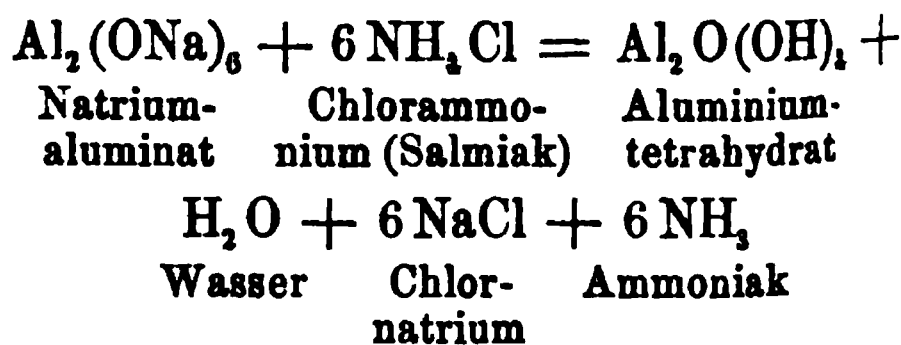
Hierbei scheidet sich dasselbe als durchscheinende Gallerte aus, welche bei vorsichtigem Trocknen oder bei starker Kälte in ein weisses, trockenes Pulver übergeht. In Wasser ist es ganz unlöslich, in Alkalien und denjenigen Säuren, welche lösliche Aluminiumsalze liefern, leicht löslich. Indessen wird es bei längerem Aufbewahren, als trockenes Pulver und auch als Gallerte unter Wasser, absolut unlöslich. Schon über Schwefelsäure im Exsikkator verliert es langsam, schneller bei 100°, einen Teil seines Wassers und beim Erwärmen auf 300° wird es gemäss der Gleichung:



vollständig unter Austritt zweier Moleküle Wasser in Dihydrat verwandelt.

Wie alle gefällten unlöslichen bzw. schwer löslichen Thonerdehydrate<sup>1)</sup> besitzt es die Eigenschaft, organische Farbstoffe ihren Lösungen zu entziehen und damit gefärbte, amorphe Verbindungen zu liefern, welche als Thonerdelacke bezeichnet werden. Darauf beruht auch die Anwendung der Thonerdehydrate in der Färberei als Beizmittel<sup>2)</sup>.

2). Das Aluminiumtetrahydrat<sup>2)</sup> =  $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_4$  scheidet sich auf Zusatz von Salmiaklösung zu den wässrigen Auflösungen der sog. Alkalialuminate, z. B. aus Natriumaluminat, im Sinne der folgenden Gleichung aus:



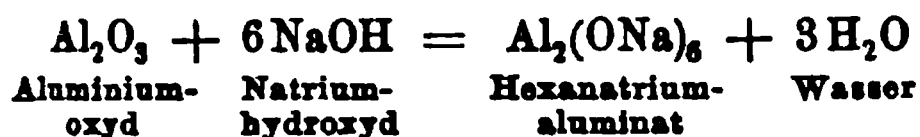
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1007.

<sup>2)</sup> „ „ 1008.

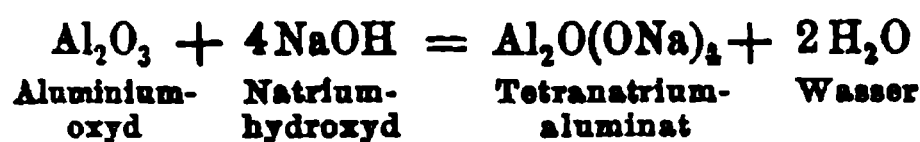
mit Aetzalkalien bzw. mit Metalloxyden, im letzteren Falle am leichtesten unter Zusatz von Bortrioxyd.

Nach den angewandten Mengen der Reagentien entstehen hierbei Verbindungen der Formeln:  $\text{Al}_2(\text{Om})_6$ ,  $\text{Al}_2\text{O}(\text{Om})_4$  und  $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{Om})_2$ , in welchen m einwertige Metalle bedeutet.

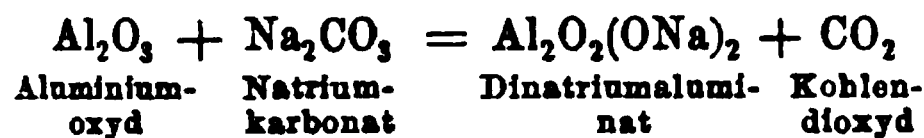
Das Natriumaluminat von der Zusammensetzung  $\text{Al}_2(\text{ONa})_6$  entsteht beim Verschmelzen von 1 Molekul amorphem Aluminiumoxyd mit 6 Molekullen Natriumhydrat, entsprechend der Gleichung:



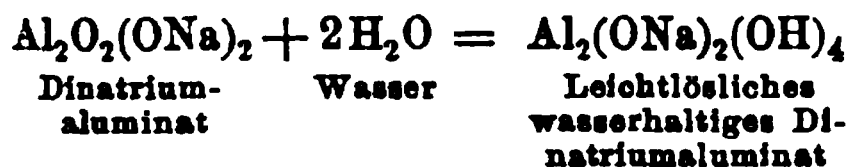
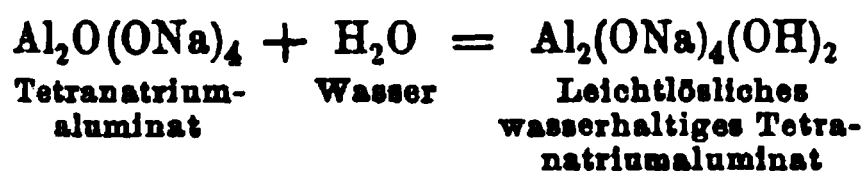
und bei Verwendung von nur 4 Molekullen Aetznatron wird gemäss der Gleichung:



Tetranatriumaluminat erhalten, während das Dinatriumaluminat sich am einfachsten durch Zusammenschmelzen von 1 Molekul Aluminiumoxyd mit 1 Molekul Soda erhalten lässt gemäss der Gleichung:



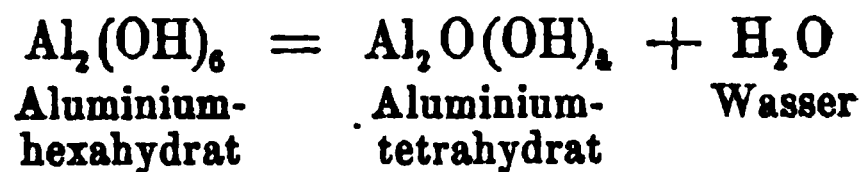
Die Alkalialuminate lösen sich sämtlich in Wasser und zwar die Hexaverbindungen am leichtesten, die Tetraverbindungen und Diverbindungen schwerer, was jedenfalls darauf zurückzuführen ist, dass letztere beide unter Wasseraufnahme erst in Derivate des Aluminiumhexahydrats übergehen gemäss den Gleichungen:



Die wässerigen Lösungen der Alkalialuminate reagieren stark alkalisch, werden aber von Kohlendioxyd bereits unter Abscheidung von Thonerdehydrat gleichfalls durch Einwirkung von stärkeren Säuren sowie von Ammoniaksalzen zerlegt.

Wichtig sind ferner die auch natürlich vorkommenden Aluminate des Magnesiums, Berylliums, Zinks, Mangans und Eisens. Dahin gehören z. B. der Spinell =  $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{O}_2\text{Mg})$ , der Chrysoberyll =  $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{O}_2\text{Be})$ , Gahnit =  $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{O}_2\text{Zn})$  u. s. w.

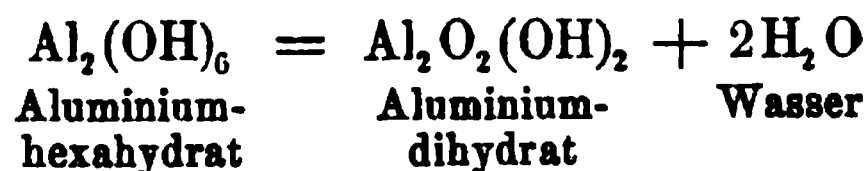
und lässt sich auch durch vorsichtiges Trocknen des Hexahydrats bei 100° gemäss der Gleichung:



gewinnen.

Auf einem dieser Wege dargestellt bildet es eine fast pulverige, nur schwach gelatinöse Masse, die im übrigen dem Hexahydrat gleicht.

3). Das Aluminiumdihydrat =  $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$  entsteht auf künstlichem Wege nach *Mitscherlich*, wenn das gewöhnliche Hexahydrat in Glasröhren eingeschmolzen und längere Zeit erhitzt wird. Die Bildung desselben verläuft entsprechend der Gleichung:



Es bildet ein in Wasser unlösliches, in Säuren und Alkalien nur sehr schwer lösliches Pulver<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1009.

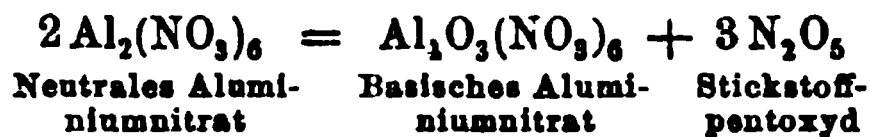


## 97). Ueber die Verbindung des Aluminiums mit Stickstoff und Sauerstoff.

**Frage 236.** Was ist von den salpetersauren Aluminiumsalzen zu bemerken?

**Erkl. 1010.** Die Aluminiumsalze sind in Wasser theils löslich, theils unlöslich. Erstere, d. h. die in Wasser löslichen Aluminiumsalze besitzen allgemein saure Reaktion und süsslichen, adstringierenden Geschmack.

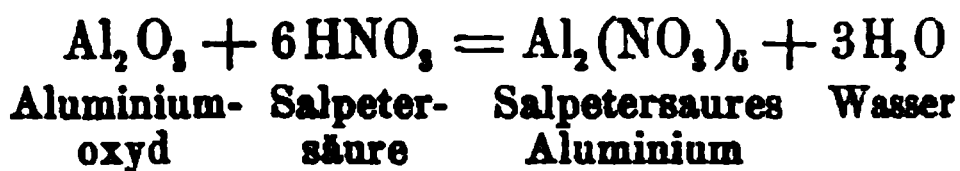
**Erkl. 1011.** Von den basisch-salpetersauren Salzen ist eines näher untersucht, nämlich das von der Zusammensetzung:  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{NO}_3)_6 = \text{Al}_2(\text{NO}_3)_6 + \text{Al}_2\text{O}_3$ . Dasselbe bildet sich bei anhaltendem Erhitzen des neutralen Salzes im Wasserbade unter Abspaltung von 3 Molekulan Stickstoffpentoxyd aus 2 Molekulan neutralem Salz entsprechend der Gleichung:



Für die Salze des Aluminiums ist ganz besonders die leichte Umwandlung in basische Salze charakteristisch. Von den kohlen-sauren Salzen des Aluminiums sind überhaupt keine neutralen Salze bekannt und die nur bei sehr niedriger Temperatur beständigen basischen Salze sind in ihrer Zusammensetzung nicht konstant, daher auch wenig untersucht.

**Antwort.** Von Aluminiumsalzen<sup>1)</sup> der Stickstoffsäuren ist nur eins, nämlich das salpetersaure Aluminium =  $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_6$  bekannt.

Dieses bildet sich beim Auflösen von gelatinösem Aluminiumoxyd in Salpetersäure gemäss der Gleichung:



und hinterbleibt beim Verdampfen der so entstandenen wässerigen Lösung in rhombischen, flachen, äusserst zerfliesslichen Prismen von der Zusammensetzung:  $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_6 + 18 \text{H}_2\text{O}$ . In Wasser und Alkohol sind dieselben leicht löslich und schmelzen bei 70°. Das neutrale Salz vermag in wässriger Lösung noch Aluminiumoxyd aufzulösen, indem basische<sup>2)</sup> Salze entstehen.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1010.

<sup>2)</sup> „ „ 1011.

## 98). Ueber die Verbindungen des Aluminiums mit den Halogenen, die Haloidsalze des Aluminiums.

**Frage 237.** Was ist über die halogenwasserstoffsäuren Aluminiumsalze bemerkenswert?

**Erkl. 1012.** Wässrige Lösungen von Aluminiumchlorid entstehen ferner beim Auflösen von metallischem Aluminium oder Aluminiumhydroxyden in Chlorwasserstoffsäure.

**Erkl. 1013.** Die technische Darstellung von Aluminiumchlorid ist sehr einfach. Ein Gemenge von Thonerde oder Thonerdehydrat mit pulverisierter Kohle wird mit klebrigen kohlenstoffhaltigen Substanzen durchgeknetet und die teigige Masse in Kugeln geformt, welche in Oefen heftig geglüht werden. Dies darf geschehen, da Kohlenstoff allein auf Aluminiumoxyd nicht im geringsten einwirkt. Die geglühte Masse wird dann in aufrechtstehende Thoncylinder überführt, in diesen durch eine ausser-

**Antwort.** In gleicher Weise wie von den Alkali- und Erdalkalimetallen sind auch vom Aluminium sämtliche vier Haloidsalze bekannt:

- a). Chloraluminium =  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ,
- b). Bromaluminium =  $\text{Al}_2\text{Br}_6$ ,
- c). Jodaluminium =  $\text{Al}_2\text{J}_6$ ,
- d). Fluoraluminium =  $\text{Al}_2\text{F}_6$ .

1). Das Chloraluminium oder Aluminiumchlorid =  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  entsteht<sup>1)</sup>:

a). beim Lleiten von Chlor über erhitztes Aluminium im Sinne der Gleichung:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1012.

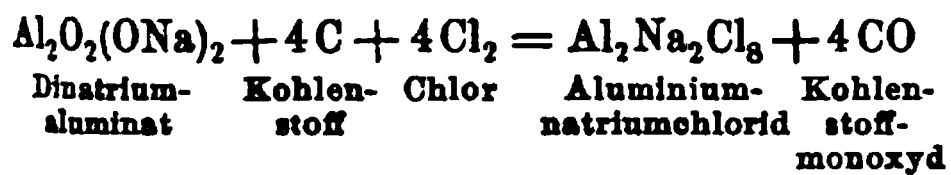


halb liegende Feuerung erhitzt und gleichzeitig von unten Chlor durchgeleitet. Das entstandene Chlorid gelangt in dampfförmigem Zustande durch einen oben seitlich angebrachten weiten Kanal in eine glasierte Kammer, in welcher es sich verdichtet, während das bei der Reaktion entstehende Kohlenstoffmonoxyd, sowie das nicht zur Wirkung gekommene Chlor durch ein Abzugsrohr in den Schornstein abgeleitet werden.

Auf solchem Wege gewonnenes Aluminiumchlorid enthält stets etwas Eisenchlorid sowie Schwefel- und Siliciumchlorid, welche durch Einwirkung des Chlors auf die Verunreinigungen der als Ausgangsmaterial benutzten Thonerde (Eisenoxyd, Siliciumdioxid, schwefelsaure Salze) entstanden sind und sich infolge ihrer Flüchtigkeit dem Chloraluminium beimengen. Um Chlorsilicium und Chlorschwefel zu beseitigen, erhitzt man das rohe Produkt gelinde, am besten in einer Wasserstoffatmosphäre, wobei dieselben infolge ihrer sehr grossen Flüchtigkeit vollständig entweichen. Das Eisenchlorid lässt sich nur durch wiederholtes Sublimieren des Chloraluminiums über Aluminiumfeile oder rauhe, eiserne Gegenstände (z. B. Nägel) entfernen. Sind alle Verunreinigungen beseitigt, so besitzt das Aluminiumchlorid schneeweisse Farbe.

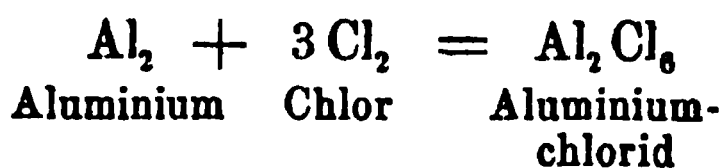
**Erkl. 1014.** Die Verbindungen des Aluminiumchlorids mit den Alkalichloriden, z. B. Aluminiumnatriumchlorid  $= \text{Al}_2\text{Cl}_6 + 2 \text{NaCl}$  oder  $\text{Al}_2\text{Na}_2\text{Cl}_8$ , bilden sich beim Zusammenschmelzen der entsprechenden Mengen von beiden Chloriden. Es sind schmelzbare, bei starker Glühhitze unzersetzt verdampfende Produkte, die aber in wässriger Lösung zerfallen, da beim Eindampfen der wässrigen Lösungen obiger Doppelchloride stets die Alkalichloride zunächst auskristallisieren.

Das zur Bereitung von Aluminium dienende Doppelchlorid wird zweckmässig durch heftiges Glühen von Natriumaluminat mit Kohle im Chlorstrom dargestellt, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:

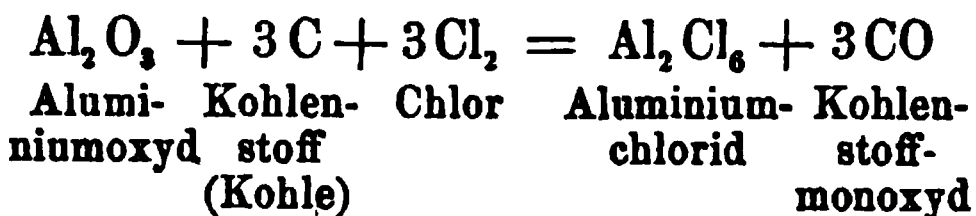


Das Aluminiumkaliumchlorid  $= \text{Al}_2\text{Cl}_6 + 2 \text{KCl}$  oder  $\text{Al}_2\text{K}_2\text{Cl}_8$  ist der Natriumverbindung ähnlich.

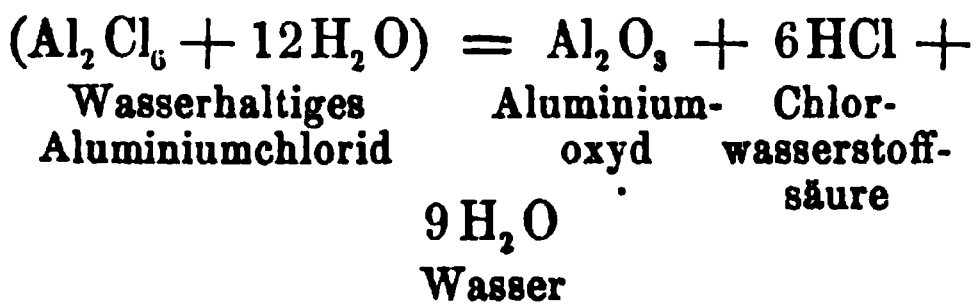
Auch mit Chloriden der Nichtmetalle vermag sich das Chloraluminium zu vereinigen; so sind z. B. die folgenden Doppelverbindungen mit Schwefeltetrachlorid und Phosphorchlorid dargestellt:  $\text{Al}_2\text{Cl}_6 + 2 \text{SCl}_4$  und  $\text{Al}_2\text{Cl}_6 + 2 \text{PCl}_5$ .



b). oder, wie es technisch im Grossen ausgeführt wird, durch Erhitzen eines Gemenges von Aluminiumoxyd (Thonerde) und Kohle im Chlorstrom<sup>1)</sup>, wobei folgende Umsetzung stattfindet:



In reinem Zustande bildet dasselbe hexagonale farblose Tafeln oder Blättchen, welche an trockener Luft äusserst rasch schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen und infolge ihrer Hygroskopizität an feuchter Luft stark rauchen. Unter gewöhnlichem Luftdruck schmilzt es schwer, in geschlossenen Gefässen unter der Einwirkung des Drucks der eigenen Dämpfe dagegen leicht. Es ist leicht sublimierbar. Mit wenig Wasser übergossen verwandelt es sich unter stürmischer, von bedeutender Temperaturerhöhung begleiteter Reaktion in zwölffachgewässertes Chlorid  $= \text{Al}_2\text{Cl}_6 + 12 \text{H}_2\text{O}$ , welches sich aus sehr konzentrierten, stark salzsäurehaltigen Lösungen in Form hexagonaler, ebenfalls zerfliesslicher Prismen gewinnen lässt. Dieselben sind aber nur wenig beständig und zerfallen selbst bei gelindem Erhitzen vollständig unter Chlorwasserstoffentwicklung in Oxyd gemäss der Gleichung:



Seine wässrigen Lösungen zersetzen sich beim Eindampfen gleichfalls unter Freiwerden von Chlorwasserstoff, aber es bilden sich hierbei verschiedene Oxychlorüre, welche zum Teil löslich, zum Teil unlöslich sind, ohne jedoch eingehender untersucht zu sein.

Das Aluminiumchlorid vermag sich fer-

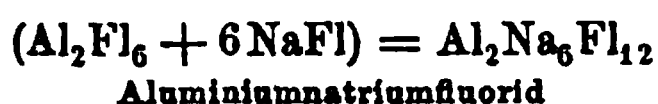
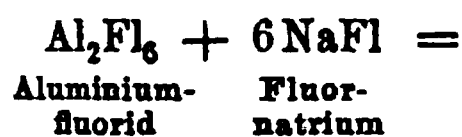
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1013.



**Erkl. 1019.** Die Darstellung von Fluoraluminium durch Ueberleiten von Fluorwasserstoffgas über schwachglühendes Aluminiumoxyd muss natürlich in Platintiegeln<sup>1)</sup> vorgenommen werden. Einfacher ist die Methode, Kryolithpulver mit wasserfreiem schwefelsaurem Aluminium zusammenzuschmelzen, da durch Behandlung der entstandenen Schmelze mit wenig Wasser sofort reines Fluorid erhalten wird.

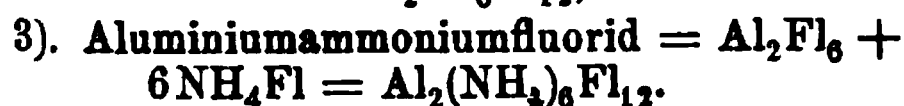
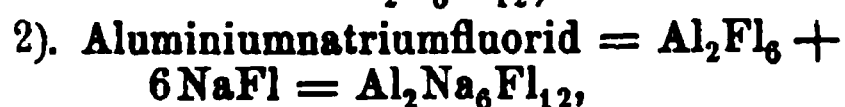
**Erkl. 1020.** Die Aluminiumdoppelfluoride lassen sich ausser durch Zusammenschmelzen von Aluminiumfluorid mit den Alkalifluoriden auch noch folgendermassen gewinnen:

Man löst Thonerde in Flusssäure und fügt diese Lösung von Aluminiumfluorid zu der wässrigen Lösung des betreffenden Alkalifluorids, z. B. Fluornatrium, hinzu. Die gemäss der Gleichung:



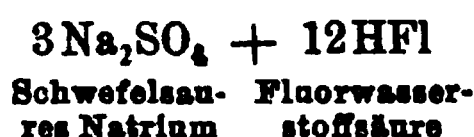
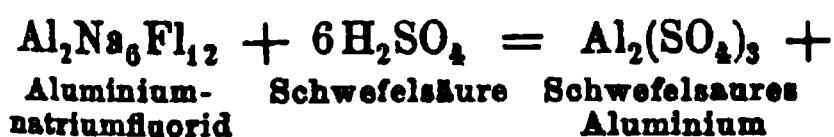
entstehenden Doppelsalze scheiden sich als gelatinöse, nach dem Trocknen pulverförmige weisse Massen aus.

Auf letztere Weise resp. durch Zusammenschmelzen von Fluoraluminium mit dem betreffenden Alkalifluorid sind folgende Doppelsalze dargestellt worden:



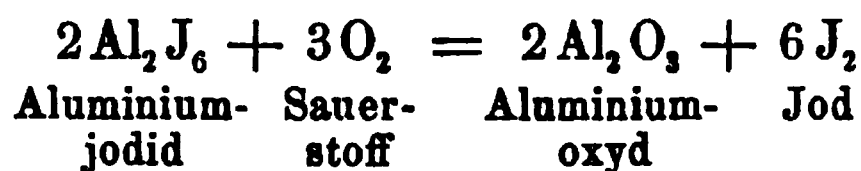
Von diesen besitzt die Natriumverbindung besondere Wichtigkeit, da sie natürlich auf Grönland in gewaltigen Mengen unter der mineralogischen Bezeichnung „Kryolith“ vorkommt und zur Darstellung von Soda<sup>2)</sup>, sowie zur Fabrikation von Thonerde<sup>3)</sup> benutzt wird.

**Erkl. 1021.** Die Natriumverbindung z. B. wird bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure im Sinne der folgenden Gleichung zersetzt:



Neben Fluorwasserstoffsäure, welche entweicht,

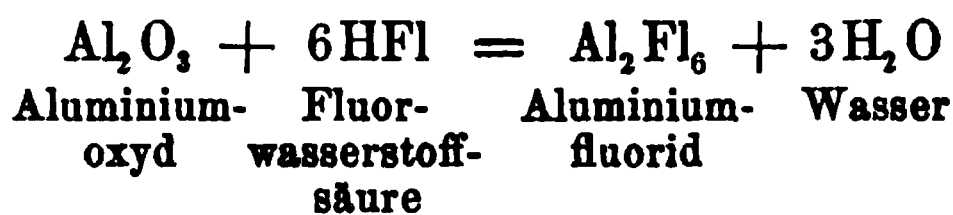
Aluminiumfeile (1 Teil) mit Jod (14 Teilen) in zugeschmolzenen Glasröhren erhalten wird, bildet eine aus farblosen Blättchen bestehende Kristallmasse. Es schmilzt bei etwa 185° und siedet<sup>1)</sup> oberhalb 360°. An der Luft zerfliesst es sehr schnell und beim Erhitzen zersetzt es sich, selbst in trockener Atmosphäre, unter Freiwerden von Jod und Bildung von Aluminiumoxyd entsprechend der Gleichung:



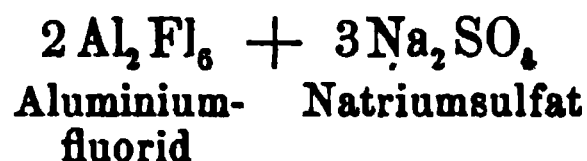
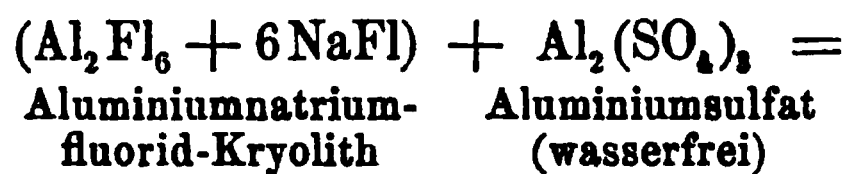
In seinem übrigen Verhalten gleicht es völlig dem Bromid<sup>2)</sup>.

4). Das Aluminiumfluorid oder Fluoraluminium =  $\text{Al}_2\text{F}_6$  entsteht:

a). beim Ueberleiten von Fluorwasserstoffsäure<sup>3)</sup> über bis zum Glühen erhitztes Aluminiumoxyd entsprechend der Gleichung:



b). bequemer durch Zusammenschmelzen von Kryolith mit wasserfreiem Aluminiumsulfat, wobei im Sinne der Gleichung:



ein Gemisch von unlöslichem Aluminiumfluorid und löslichem schwefelsaurem Natrium erhalten wird, welches letzteres durch Ausziehen der Schmelze mit heissem Wasser sich leicht beseitigen lässt, so dass reines Fluorid zurückbleibt.

Dasselbe ist in Wasser unlöslich und wird von Säuren sowie von Alkalien nicht angegriffen. Bei starker Rotglut sublimiert es in würfelähnlichen, farblosen Rhomboedern.

<sup>1)</sup> Siehe Antwort auf Frage 868 Bd. I.

<sup>2)</sup> „ „ „ 125.

<sup>3)</sup> „ „ „ 378.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1017.

<sup>2)</sup> „ „ 1018.

<sup>3)</sup> „ „ 1019.



**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

Bemerkt sei hier nur:

- 1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.
- 2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.
- 3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.
- 4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem Abonnementspreise von 25 Pfg. pro Heft.
- 5). Die Reihenfolge der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.
- 6). Das Werk enthält Alles, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.
- 7). Das Werk ist ein praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch für Lehrer und Examinatoren, das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch für Fachleute und Techniker jeder Art.
- 8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

---

 Das vollständige

## **Inhaltsverzeichnis** **der bis jetzt erschienenen Hefte**

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

---

**Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.**





945. Heft.

Preis  
des Heftes  
**85 Pf.**

Chemie  
und chemische Technologie.  
Zweiter Band.  
Forts. v. Heft 944. — Seite 321—336.



Vollständig gelöste

# Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —  
mit  
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten  
erläutert durch  
viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,  
aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für  
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.  
zum einzig richtigen und erfolgreichen  
Studium, zur Fortbülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung  
der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von  
**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse  
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

## Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet  
von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.  
Zweiter Band.

Fortsetzung von Heft 944. — Seite 321—336.

### Inhalt:

Ueber die Verbind. des Aluminiums mit Schwefel u. Sauerstoff, die schwefelsauren Aluminiumsalze. — Ueber die Verbind. des Aluminiums mit Phosphor und Sauerstoff, die phosphorsauren Salze des Aluminiums. — Ueber die Verbind. des Aluminiums mit Silicium und Sauerstoff, die kiesel-sauren Aluminiumsalze. — Ueber das Beryllium. — Ueber die Verbindungen des Berylliums.

Stuttgart 1891.

Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann

**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

# PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Hefen zu dem billigen Preise von 25  $\mathfrak{S}$  pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Hefen für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teils der mathematischen Disciplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit übrig bleibt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehalten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

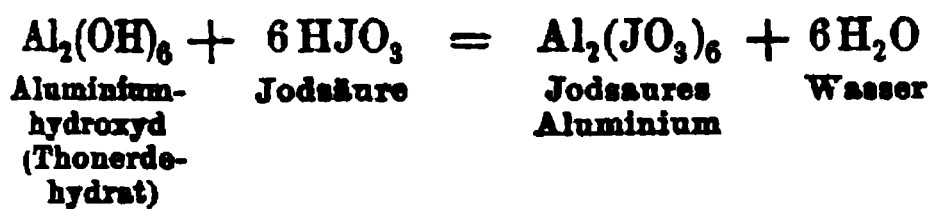
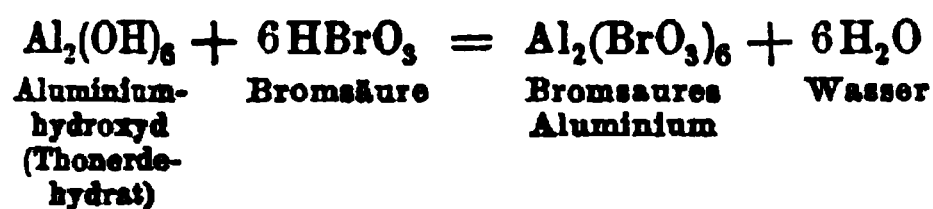
Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapital lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

**Stuttgart.**

**Die Verlagshandlung.**

**Erkl. 1027.** Die Bildung von brom- bzw. jodsaurem Aluminium durch Auflösen von Thonerdehydrat in wässriger Brom- resp. Jodsäure erfolgt im Sinne der Gleichungen:



artige Lösungen sind als Beizmittel in Vorschlag gebracht.

3). Bromsaures Aluminium<sup>1)</sup> =  $\text{Al}_2(\text{BrO}_3)_6$  und jodsaures Aluminium<sup>2)</sup> =  $\text{Al}_2(\text{JO}_3)_6$  sind gleichfalls in wässriger Lösung durch Auflösen von Thonerdehydrat in Brom- bzw. Jodsäure erhalten worden. Beide hinterbleiben beim Eindampfen ihrer Lösungen als nicht kristallisierende, sehr zerfliessliche Massen.

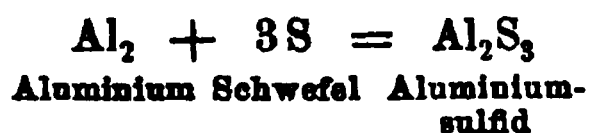
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1027.

<sup>2)</sup> „ ebendasselbst.

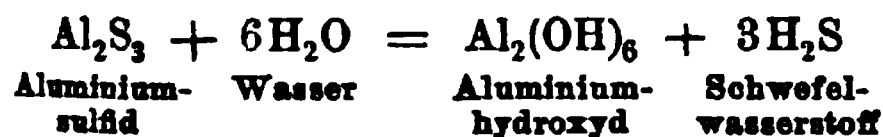
## 100). Ueber die Verbindungen des Aluminiums mit Schwefel und Sauerstoff, die schwefelsauren Aluminiumsalze.

**Frage 239.** Was ist über die schwefelsauren Salze des Aluminiums als wichtig anzuführen?

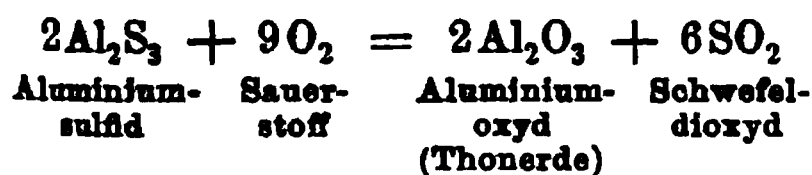
**Erkl. 1028.** Von Sulfiden des Aluminiums ist allein das Aluminiumtrisulfid =  $\text{Al}_2\text{S}_3$  bekannt, welches in seiner Zusammensetzung dem Oxyd ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) entspricht. Es entsteht beim Eintragen von Schwefel in schmelzendes Aluminium und bildet sich hierbei unter Erglühen im Sinne der Gleichung:



Es stellt eine hellgelbe, schwer schmelzbare, harte, kristallinische Masse dar, welche von Wasser momentan unter Schwefelwasserstoffentwicklung gemäss der Gleichung:



in Aluminiumhydroxyd verwandelt wird. Von Säuren wird es gleichfalls unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff zersetzt und an der Luft verbrennt es beim Erhitzen zu Aluminiumoxyd, während Schwefeldioxyd entweicht:

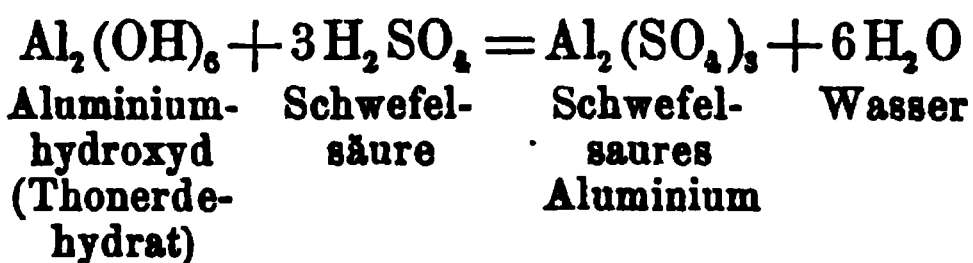


Es findet jedoch keinerlei praktische Verwendung.

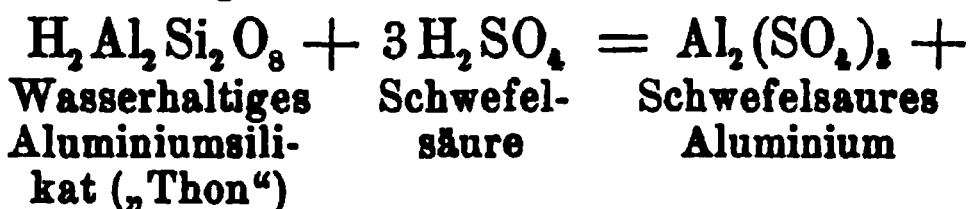
**Erkl. 1029.** In gleicher Weise wie mit Kohlendioxyd vermag das Aluminiumhydroxyd auch mit schwefliger Säure resp. mit allen schwachen Säuren, zu denen auch der Schwefel-

**Antwort.** Von den Verbindungen des Aluminiums mit Schwefel<sup>1)</sup> und Sauerstoff ist nur eine, und zwar das schwefelsaure Aluminium =  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , von Wichtigkeit.

Das neutrale schwefelsaure Aluminium oder Aluminiumsulfat =  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  wird technisch in grossen Mengen fabriziert, und zwar durch Auflösen von Thonerdehydrat, welches aus Bauxit<sup>2)</sup> oder Kryolith<sup>3)</sup> dargestellt wird, in Schwefelsäure, wobei sich die Bildung desselben im Sinne der folgenden Gleichung vollzieht:



oder durch Zersetzen von schwach gebranntem Thon mit Schwefelsäure von bestimmter Konzentration gemäss der Gleichung:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1028.

<sup>2)</sup> „ die Erkl. 1020 und 1032.

<sup>3)</sup> „ „ „ 1020 „ 1032.

wasserstoff<sup>1)</sup> zu rechnen ist, überhaupt keine oder nur schwer (in starker Kälte u. s. w.) Salze zu bilden. Neutrales schwefligsaures Aluminium ist nicht bekannt. Diese geringe Affinität des Thonerdehydrats zu schwächeren Säuren beruht auf der nicht stark ausgeprägten basischen Natur desselben, die es selbst ermöglicht, dass letzteres gleichzeitig gegen Basen sauren Charakter äussert<sup>2)</sup>.

**Erkl. 1030.** Für das neutrale schwefelsaure Aluminium oder Aluminiumsulfat existieren noch folgende Bezeichnungen: Schwefelsaure Thonerde, schwefelsaure Alaunerde, Thonerdesulfat; lateinisch = Aluminium sulfuricum oder Alumina sulfurica; französisch = Sulfate d'Alumine; englisch = Sulfate of Alumina, Aluminic sulfate.

**Erkl. 1031.** 100 Teile Wasser lösen 87 Teile gewöhnliches wasserhaltiges und 31 Teile wasserfreies bei 0°, 107 Teile des ersteren und 36 Teile des letzteren bei 20°. Für 100° betragen die von 100 Teilen Wasser gelösten Mengen 1132 bzw. 89 Teile.

**Erkl. 1032.** Kryolith und Bauxit dienen zur Darstellung von schwefelsaurem Aluminium in allen denjenigen Fällen, wo es sich um Gewinnung eines eisenfreien Präparates handelt, wie es für Färberei- und Druckereizwecke erforderlich ist. Das aus jenen Mineralien abgeschiedene Aluminiumhydroxyd (Thonerdehydrat) wird in die für Bildung von neutralem Salz berechnete Menge siedende Schwefelsäure von 60° Beaumé (sog. Pfannensäure, vgl. Antwort auf Frage 568, Bd. I) eingetragen, wobei genau darauf zu achten ist, dass keine freie Säure mehr vorhanden ist, weil diese dem gebildeten Sulfat (in Form von saurem Salz) fest anhaften und die Verwendung desselben für manche Zwecke ausschliessen würde. Das Gemisch wird dann soweit eingedampft, bis eine herausgenommene Probe augenblicklich zu einer durchscheinenden alabasterartigen Masse erstarrt; ist dies der Fall, hat die Masse „Tafelkonsistenz“ angenommen, wie es in der Praxis heisst, so wird das flüssige Produkt aus den vorher benutzten kupfernen Kesseln in angewärmte viereckige, kupferne Kästen fliessen gelassen, worin es zu Tafeln oder Platten entsprechend der Form der Gefässe erstarrt. Dieses Präparat kommt sofort in den Handel, da es fast absolut rein ist und nur Spuren von Natriumsulfat und freier Schwefelsäure enthält, deren Gesamtmenge selten mehr als 1 % beträgt.

**Erkl. 1033.** Eisenfreies Aluminiumsulfat lässt sich, falls Thon verwandt werden soll, nur aus möglichst eisenfreiem, farblosem Material, sog. Pfeifen- oder Porzellanthon, darstellen;

Im letzteren Falle wird der Thon, ein wasserhaltiges Aluminiumsilikat von der Formel  $= \text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , in neutrales Aluminiumsulfat unter Abscheidung von unlöslichem Siliciumdioxid übergeführt.

Die nach beiden Methoden dargestellten Lösungen von neutralem schwefelsaurem Aluminium<sup>1)</sup> hinterlassen letzteres nach genügendem Eindampfen als wasserhaltiges Salz von der Formel  $= \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ . Dasselbe kristallisiert in dünnen perlmutterglänzenden Blättchen vom spezifischen Gewicht 1,767. In Wasser ist es leicht<sup>2)</sup>, in wässrigem Weingeist schwer und in absolutem Alkohol fast unlöslich. Es besitzt in wässriger Lösung saure Reaktion, wie es für alle neutralen Salze des Aluminiums charakteristisch ist. Beim Erhitzen schmilzt es zunächst in seinem Kristallwasser und geht etwas über 100° unter starkem Aufblähen in wasserfreies Salz über. Dieses bildet eine schwammig-poröse Masse vom spezifischen Gewicht 2,74.

Ausser dem achtzehnfachgewässerten und dem wasserfreien Salz existieren noch das zehnfachgewässerte  $= \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ , welches auf Zusatz von Alkohol zu einer wässrigen Auflösung des ersteren in Form von zarten glänzenden Blättchen ausfällt, und das siebenundzwanzigfachgewässerte Salz  $= \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 27\text{H}_2\text{O}$ , das sich aus wässrigen Lösungen von schwefelsaurem Aluminium bei Winterkälte abscheidet und rhomboedrische Kristalle bildet. Beide gehen an der Luft unter Wasseraufnahme bzw. -verlust in das gewöhnliche, mit 18 Molekulan Wasser kristallisierende Salz über.

Das neutrale Aluminiumsulfat<sup>3)</sup> zeigt zwei Reihen von Reaktionen, einerseits die für alle löslichen Aluminiumverbindungen<sup>4)</sup> geltenden, andererseits die für lösliche Sulfate<sup>5)</sup> allgemein charakteristischen. Wie sämtliche löslichen Alu-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 193.

<sup>2)</sup> „ Antw. auf Frage 235.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1030.

<sup>2)</sup> „ „ 1031.

<sup>3)</sup> „ die Erkl. 1032 und 1033.

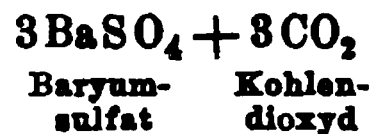
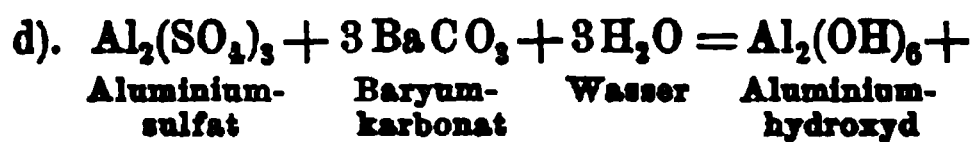
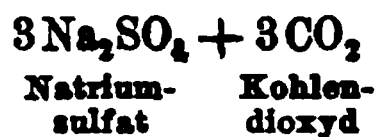
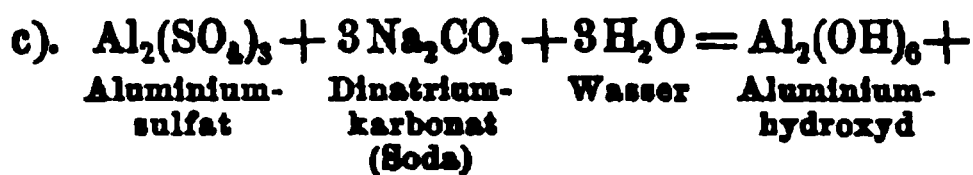
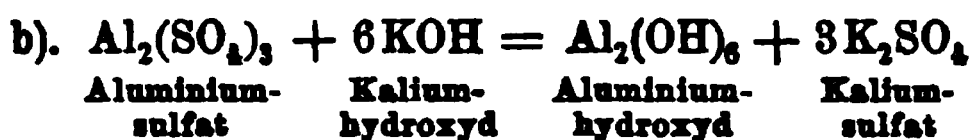
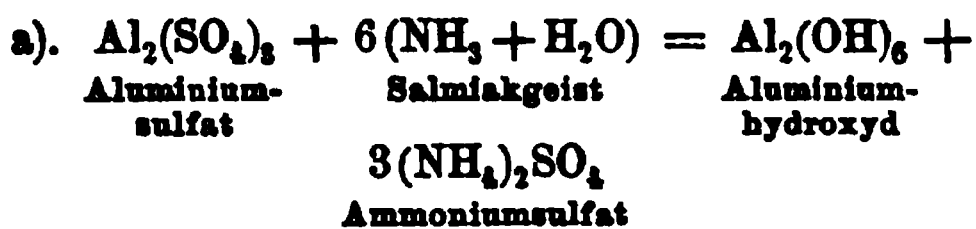
<sup>4)</sup> „ Erkl. 1035.

<sup>5)</sup> „ „ 1034.





**Erkl. 1035.** Die für alle löslichen Aluminiumsalze charakteristischen Umsetzungen entsprechen den folgenden Gleichungen:

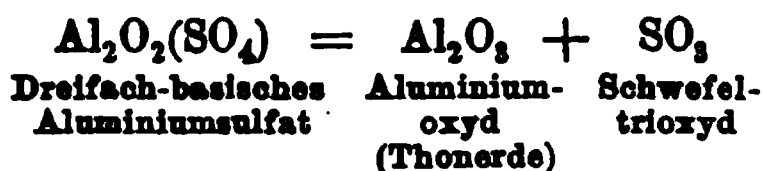
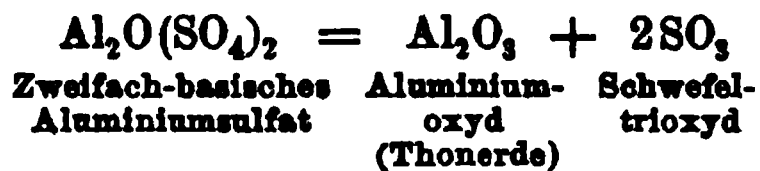


Der im letzteren Falle entstehende Niederschlag enthält neben Aluminiumhydroxyd noch Baryumsulfat. Nach dem Abfiltrieren lässt sich ersteres mittelst Natronlauge dem Gemisch entziehen und — zum Nachweis — aus der alkalischen Lösung mit Säuren wieder abscheiden.

Diese Reaktionen, welche in gleicher Weise für sämtliche in Wasser auflösbaren Aluminiumsalze gelten, also auch für das bereits im Vorhergehenden besprochene Chlorid u. s. w. sind deshalb hier erst besprochen, weil das Aluminiumsulfat meist in reiner Form vorrätig ist und direkt zur Ausführung obiger Umsetzungen benutzt werden kann.

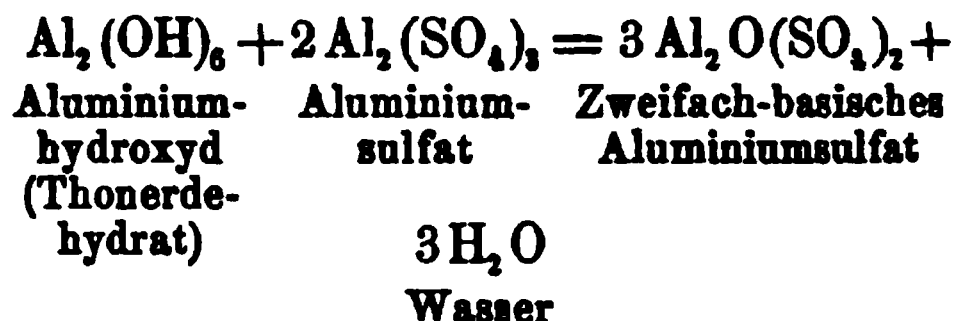
**Erkl. 1036.** Neutrales schwefelsaures Aluminium findet sich natürlich namentlich in vulkanischen Gegenden als sog. Haarsalz =  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ . Als Alumian kommt das zweifach-basische und als Aluminit das dreifach-basische Sulfat — beide wasserfrei — in der Natur vor.

**Erkl. 1037.** Sämtliche basischen Aluminiumsulfate gehen beim Glühen in Aluminiumoxyd unter Verlust von Schwefeltrioxyd über entsprechend den Gleichungen:



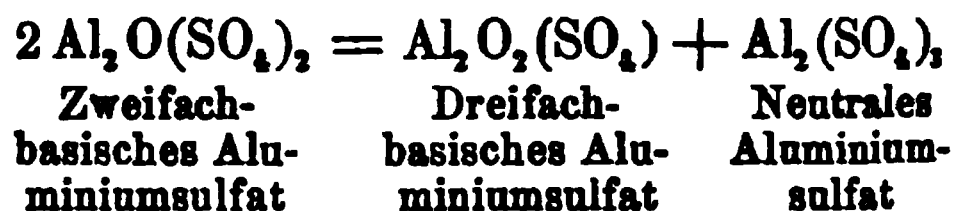
Erwähnt sei noch, dass obige zwei basischen Aluminiumsulfate immer dann entstehen, wenn Lösungen von neutralem Aluminiumsulfat mit

Thonerdehydrat in neutralem Salz unter Anwendung der folgenden Gleichung entsprechenden Mengen:



und bildet rhomboedrische, in Wasser leicht lösliche, wasserhaltige Kristalle von der Formel =  $\text{Al}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ .

Das letztere bildet sich, wenn das zweifach-basische Salz mit Wasser gekocht wird, wobei im Sinne der Gleichung:



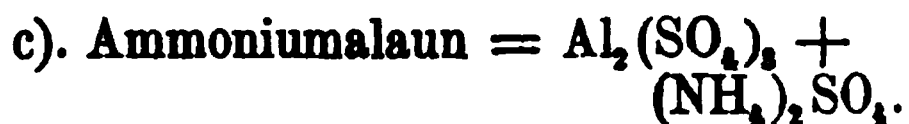
Zersetzung des zweifach-basischen Salzes in leicht lösliches neutrales und schwer lösliches dreifach-basisches Aluminiumsulfat eintritt.

Es bildet ein weisses, in Wasser sehr schwer lösliches, wasserhaltiges Pulver und besitzt die Zusammensetzung:  $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{SO}_4) + 9\text{H}_2\text{O}$ .

Ausser diesen beiden basischen Sulfaten, welche, wie auch das neutrale Salz, in der Natur<sup>1)</sup> sich finden, kommen natürlich noch basische Sulfate von komplizierterer Zusammensetzung vor<sup>2)</sup>.

Weit wichtiger als die basischen Aluminiumsulfate sind die sog. Alaune, d. h. diejenigen Doppelsalze, welche das neutrale schwefelsaure Aluminium<sup>3)</sup> mit den Alkalisulfaten (schwefelsaures Lithium ausgenommen) und einigen anderen Sulfaten (denen des Silbers, Thalliums u. s. w.) zu bilden vermag.

Von diesen Doppelsalzen sind besonders wichtig:



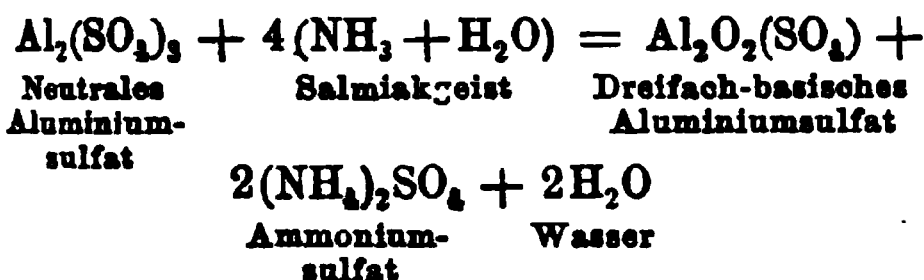
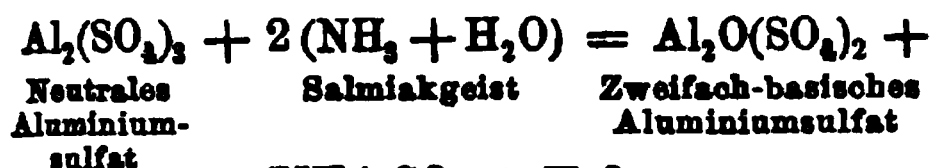
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1036.

<sup>2)</sup> „ „ 1037.

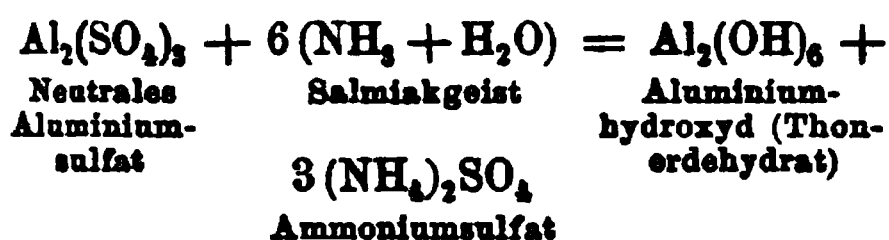
<sup>3)</sup> „ „ 1038.



zur vollständigen Ausfällung ungenügenden Mengen Salmiakgeist behandelt werden, wie es den folgenden Gleichungen entspricht:



Bei Verwendung von genügenden Mengen Salmiakgeist entsteht dagegen neben Ammonsulfat Aluminiumhydroxyd (Thonerdehydrat) im Sinne der Gleichung:



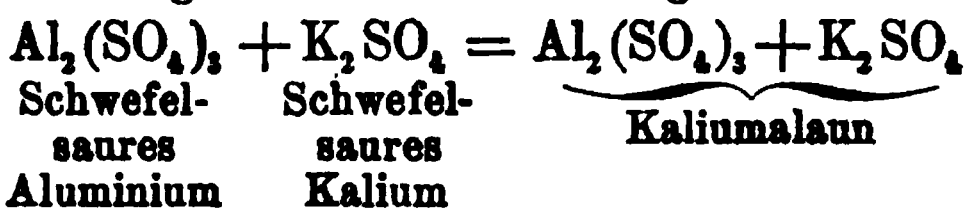
**Erkl. 1038.** In gleicher Weise, wie das Aluminiumsulfat, vermögen auch das schwefelsaure Manganoxyd =  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ , Chromoxyd =  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  und Eisenoxyd =  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  mit den Alkalisulfaten Doppelsalze zu bilden, welche als Mangan-, Chrom- bzw. Eisenalaune bezeichnet werden, während die Aluminiumalaune kurz Alaune heissen. (Ueber die Herkunft des Wortes „Alaun“ siehe Erkl. 994.)

**Erkl. 1039.** In der Natur findet sich der Alaun namentlich in vulkanischen Gegenden ziemlich verbreitet und bisweilen, z. B. bei Solfataren, als Auswitterungsprodukt alaunhaltiger Gesteine in solchen Mengen, dass derselbe gesammelt wird und Handelsware bildet (sog. neapolitanischer Alaun).

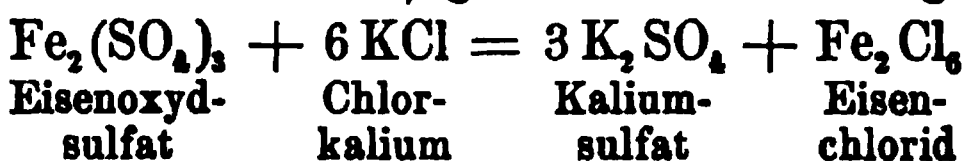
**Erkl. 1040.** Zur Alaungewinnung werden vielfach auch Bauxit und Kryolith benutzt. Man verarbeitet dieselben zunächst auf Thonerdehydrat, löst dieses in Schwefelsäure und fügt zu der so erhaltenen Lösung Kalium- bzw. Ammoniumsulfat hinzu.

**Erkl. 1041.** Der Alaunschiefer ist ein von Schwefelkies durchsetzter, kohlehaltiger Thonschiefer oder Schieferthon und kommt besonders häufig in der Nähe von Steinkohlenlagern vor (z. B. in Oberbayern, bei Trier, am Harz, in Ungarn u. s. w.). Er bildet ein festes Gestein, während die demselben ähnliche Alaun-erde eine erdige, sehr leicht zerreibliche Masse darstellt, die hauptsächlich thonige Braunkohle oder kohlehaltigen Thon, Schwefelkies und Schwefel neben Sand und Glimmer enthält. Die auch Alaunerz genannte Alaun-erde findet sich

1). Der Kaliumalaun <sup>1)</sup> =  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$  entsteht beim Vermischen kalter konzentrierter, wässriger Lösungen von neutralem Aluminiumsulfat und Kaliumsulfat gemäss der Gleichung:



und scheidet sich infolge seiner Schwerlöslichkeit sofort in Form eines Kristallmehls ab. Technisch <sup>2)</sup> wird derselbe im Grossen gewonnen entweder aus den sog. Alaunschiefern <sup>3)</sup> oder dem Alaunstein <sup>4)</sup>, welche beide natürlich vorkommen. Zu diesem Zweck werden die Alaunschiefer (bzw. Alaun-erden), welche aus einem Gemenge von wasserhaltigem Aluminiumsilikat (Thon, =  $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), Eisenkies =  $\text{FeS}_2$  und verschiedenen bituminösen Stoffen bestehen, in Oefen erhitzt („geröstet“) oder in durchfeuchtem Zustande längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt. In beiden Fällen oxydiert sich der Eisenkies <sup>5)</sup> [Schwefelkies] zu Eisensulfat und Schwefelsäure, indem das Wasser des Thons sich mit dem zunächst entstehenden Schwefeltrioxyd vereinigt. Die gebildete Schwefelsäure wirkt nun weiter auf das Aluminiumsilikat <sup>6)</sup> ein unter Bildung von neutralem Aluminiumsulfat. Durch Auslaugen der gerösteten bzw. der durch den atmosphärischen Sauerstoff beim längeren Liegenlassen an der Luft gleichfalls oxydierten Massen erhält man eine Lösung von Aluminium- und Eisenoxysulfat, welche bis zu einer bestimmten Konzentration eingedampft und darauf mit Chlorkalium vermischt wird. Während letzteres das schwefelsaure Aluminium nicht verändert, setzt es sich mit dem Eisensulfat <sup>7)</sup> gemäss der Gleichung:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1039.

<sup>2)</sup> „ „ 1040.

<sup>3)</sup> „ „ 1041.

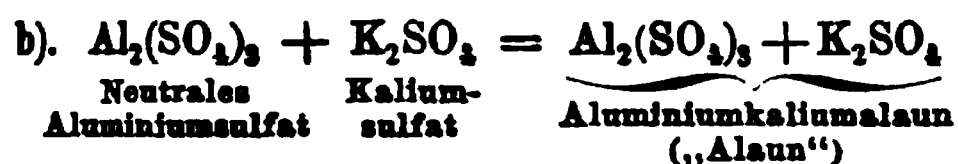
<sup>4)</sup> „ „ 1042.

<sup>5)</sup> „ „ 1041 unter a).

<sup>6)</sup> „ „ „ „ b).

<sup>7)</sup> „ „ „ „ c).



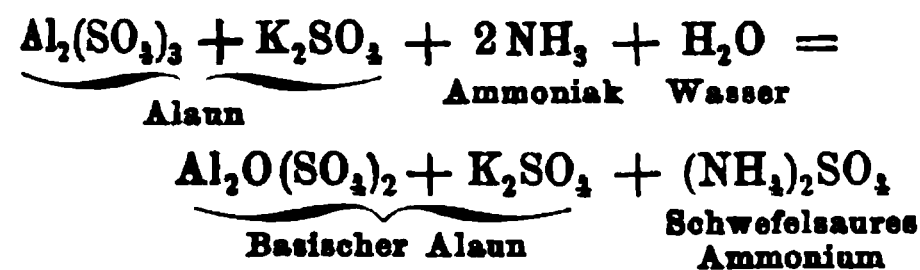


Der nach diesem Verfahren hauptsächlich in Tolfa bei Rom fabrizierte Alaun kommt als „römischer Alaun“ in den Handel.

**Erkl. 1043.** Der Aluminiumkaliumalaun ist durch sein bedeutendes Kristallisationsvermögen ausgezeichnet und lässt sich, wie nebenstehendes Experiment 7 zeigt, mit grösster Leichtigkeit in sehr grossen Oktaedern erhalten, welche zuweilen mit Würfeln kombiniert sind. Neben diesem oktaedrischen Alaun existiert noch der sog. kubische Alaun, welcher nach seiner Kristallform (Würfel = cubus im Lateinischen) benannt ist. Dieser entsteht, wenn eine heisse Lösung von Alaun mit wenig Soda oder Pottasche und zwar mit nicht mehr versetzt wird, als zum Auflösen des zunächst abgeschiedenen Niederschlages erforderlich ist; beim Erkalten kristallisiert dann der Alaun in grossen, schönen Würfeln.

**Erkl. 1044.** In heissem Wasser ist der Alaun viel leichter löslich als in kaltem. 100 Teile Wasser lösen 3,9 Teile kristallisierten Alaun bei 0°, bereits 15 Teile bei 20°, 31 Teile bei 40°, 134 Teile bei 80° und 357,5 Teile bei 100°.

**Erkl. 1045.** Der weisse Ueberzug, mit welchem sich der Alaun beim längeren Liegen an der Luft bedeckt und welcher die Durchsichtigkeit aufhebt, besteht aus sog. basischem Alaun, welcher aus dem wahren Alaun durch das in der Atmosphäre enthaltene Ammoniak gemäss der Gleichung:



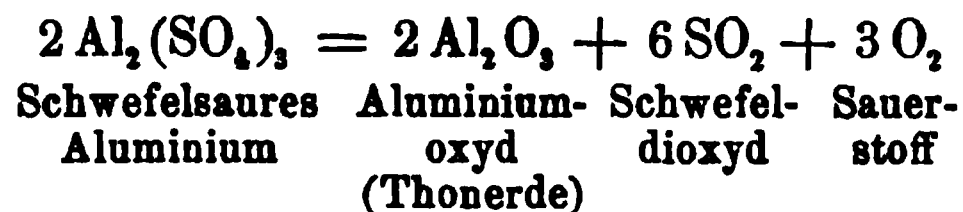
entsteht.

Diese Reaktion vollzieht sich an der Luft nur langsam, findet aber schneller statt, wenn man eine Alaunlösung wiederholt mit kleinen Mengen Alkalilauge oder Salmiakgeist behandelt, bis sich beim Umrühren der anfangs entstandene Niederschlag wieder auflöst.

**Erkl. 1046.** 100 Teile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 46,7 Teile Natriumalaun.

**Erkl. 1047.** Dem Kaliumalaun sind der Rubidiumalaun und Caesiumalaun im allgemeinen ähnlich. Sie unterscheiden sich jedoch durch ihre wesentlich verschiedene Löslichkeit in Wasser, indem 100 Teile Wasser bei 17° nur 2,27 Teile Rubidiumalaun und 0,619 Teile Caesiumalaun auflösen, ersterer mithin viermal leichter löslich ist als letzterer. Da nun unter den gleichen Bedingungen 100 Teile Wasser

verliert bei stärkerem Erhitzen sein gesamtes Wasser, indem er unter starkem Aufschäumen sich in den sog. gebrannten Alaun (Alumen ustum) verwandelt, welcher eine weisse, lockere Masse bildet. In der Glühhitze wird er zersetzt, indem zunächst das in ihm enthaltene schwefelsaure Aluminium gemäss der Gleichung:



unter Entweichen von Schwefeldioxyd und Sauerstoff in Thonerde übergeht, welche bei anhaltendem Glühen sich mit dem zweiten Bestandteil, dem Kaliumsulfat, zu Kaliumaluminat umsetzt.

**Experiment 7.** Um die Kristallisationsfähigkeit des Alauns zu erläutern, bereitet man sich am zweckmässigsten eine bei 40° gesättigte wässrige Lösung desselben, hängt in dieselbe einige Fäden (z. B. Zwirnfäden) so ein, dass deren Enden sich ungefähr 1 cm unter der Oberfläche befinden und lässt die Lösung langsam erkalten. Von den Fäden aus beginnt dann die Kristallisation, wobei erstere vollständig umwachsen werden und allmählich bis zu 5 cm grosse deutlich entwickelte, von scharfen Flächen begrenzte Kristalle entstehen. Diese zieht man nun an den Fäden aus der Mutterlauge heraus, spült sie schnell mit kaltem Wasser, um die Mutterlauge zu entfernen und trocknet sie dann vorsichtig mit Filtrierpapier ab. Derartige Kristalle lassen sich in geschlossenen Gläsern unverändert beliebig lange aufbewahren.

2). Der Natriumalaun oder das Aluminiumnatriumsulfat =  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  entsteht beim Vermischen konzentrierter wässriger Lösungen von schwefelsaurem Aluminium und schwefelsaurem Natrium und hinterbleibt beim Eindampfen einer solchen Lösung gleichfalls in wasserhaltigen Oktaedern, welche die Zusammensetzung:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$  besitzen, sich aber nicht leicht in deutlichen Kristallen gewinnen lassen. Sein spezifisches Gewicht beträgt 1,699. Von dem eigentlichen Alaun unterscheidet er sich — ausser durch geringeres Kristallisationsvermögen

13,5 Teile Kaliumalaun auflösen, dessen Löslichkeit folglich sechsmal grösser als die des Rubidiumalauns und vierundzwanzigmal grösser als die des Caesiumalauns ist, so lassen sich die drei genannten Metalle durch Ueberführung in ihre Alaune leicht trennen<sup>1)</sup>.

**Erkl. 1048.** In 100 Teilen Wasser lösen bei 0° sich 5,2 Teile des kristallisierten Ammonalauns, bei 20° 13,6 Teile, bei 40° 27,3 Teile, bei 60° 51,3 Teile, bei 80° 103 Teile und bei 100° 422 Teile.

**Erkl. 1049.** Der Ammoniumalaun findet die gleiche Anwendung, wie der Kaliumalaun; ausserdem dient er zur Darstellung von reinem Aluminiumsulfat und von Aluminiumoxyd (Thonerde).

**Erkl. 1050.** Lackfarben oder Farblacke sind Verbindungen gewisser Farbstoffe mit Thonerdehydrat und werden in der Weise mittelst Alaun bereitet, dass man eine wässrige Auflösung desselben mit dem betreffenden Farbstoff — Teerfarben sind nicht geeignet — mischt und nun Salmiakgeist oder kohlensaures Alkali hinzusetzt. Das ausgefällte Thonerdehydrat mengt sich innig mit dem suspendierten Farbstoff, scheidet denselben völlig aus und bildet mit demselben den betreffenden Farblack.

**Erkl. 1051.** Als Beizmittel wird der Alaun entweder direkt verwandt oder als sog. basischer Alaun (vgl. Antw. auf Frage 239) oder derselbe wird durch Behandlung mit essigsaurem Blei in Aluminiumacetat übergeführt und in dieser Form angewendet (vgl. Erkl. 1008).

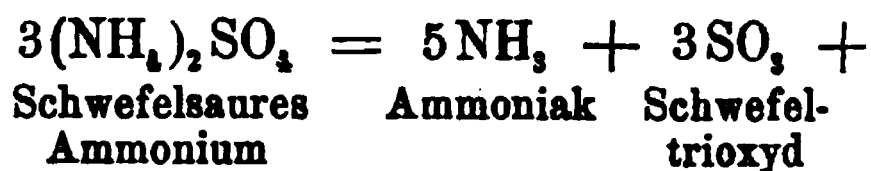
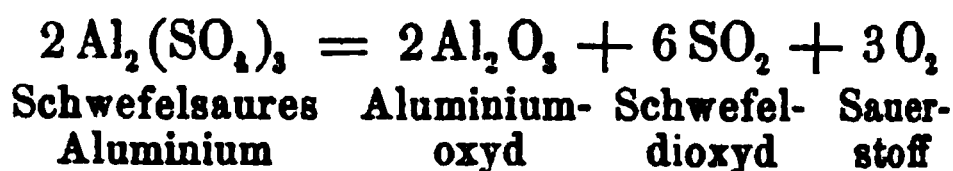
**Erkl. 1052.** In der Weissgerberei werden die tierischen Häute durch ein aus Alaun und Kochsalz bestehendes Gemisch (Alaunbrühe) in Leder übergeführt.

**Erkl. 1053.** Alaunlösungen besitzen die Eigenschaft, aus trübem Wasser, d. h. solchem, welches Schmutz- oder Schlammteilchen suspendiert enthält, den Schmutz niederzuschlagen und so läuternd zu wirken. Die Wirkung wird verstärkt, wenn zu der mit Alaun vermischten Flüssigkeit etwas Soda hinzugesetzt wird, weil das dann ausfallende Thonerdehydrat die suspendierten Schlammteilchen schnell und vollständig mit sich niederreisst, worauf verschiedene Methoden zum Reinigen von Trinkwasser beruhen.

**Erkl. 1054.** In den Papierfabriken wird die sog. Harzseife (harzsaures Alkali) mittelst Alaun in harzsaures Aluminium übergeführt und dieses unter dem Namen: „vegetabilischer Leim“ zum Leimen des Papiers benutzt.

— durch seine bedeutend leichtere Löslichkeit<sup>1)</sup> in Wasser. In seinem sonstigen Verhalten ist er dem Kalialaun<sup>2)</sup> völlig gleich.

3). Der Ammoniumalaun oder das Aluminiumammoniumsulfat =  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  scheidet sich beim Vermischen kalter konzentrierter Lösungen seiner beiden Bestandteile sofort als Kristallmehl, beim Vermischen der heissgesättigten Lösungen allmählich mit dem Sinken der Temperatur in grossen oktaedrischen Kristallen aus. In seiner Kristallform gleicht er dem Kalialaun, in Löslichkeit<sup>3)</sup> übertrifft er den letzteren um ein geringes. Beim Erhitzen schmilzt er zunächst im Kristallwasser, wird unter starkem Aufblähen wasserfrei und bei gesteigerter Temperatur werden seine beiden Bestandteile entsprechend den Gleichungen:



in der Weise zersetzt, dass verschiedene flüchtige Produkte entstehen und nur Aluminiumoxyd (Thonerde) als Glührückstand hinterbleibt.

Der Alaun findet eine äusserst vielseitige Anwendung<sup>4)</sup>. Unter anderem dient er:

1). zur Herstellung von Farben [Lackfarben, Farblacken]<sup>5)</sup>,

2). in den Färbereien als sog. Beizmittel<sup>6)</sup>,

3). zum Weissgarmachen der tierischen Häute in den Weissgerbereien<sup>7)</sup>,

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1046.

<sup>2)</sup> „ „ 1047.

<sup>3)</sup> „ „ 1048.

<sup>4)</sup> „ „ 1056.

<sup>5)</sup> „ „ 1050.

<sup>6)</sup> „ „ 1051.

<sup>7)</sup> „ „ 1052.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 274.



**Erkl. 1055.** Ueber die Verwendung des Alauns zur Darstellung von Marmorcement aus Gips vgl. Erkl. 907.

**Erkl. 1056.** Während im allgemeinen von den drei Alaunen der Natronalaun nur selten technisch verwandt wird, weil er infolge seiner Leichtlöslichkeit nicht leicht rein, d. h. eisenfrei gewonnen werden kann, finden der Kali- und Ammonalaun sehr ausgedehnte Verwendung. Die Wirkung beider ist genau die gleiche, und die Herstellung des einen oder des anderen richtet sich nach dem Preise der Alkalisulfate. Als z. B. bei den Leuchtgasfabriken Ammonsulfat noch nicht als Nebenprodukt gewonnen wurde, benutzte man das (ziemlich teure) Kaliumsulfat, d. h. man fabrizierte fast ausschliesslich Kalialaun. Sobald das schwefelsaure Ammon von den Gasfabriken billig geliefert werden konnte, stellte man eine Zeit lang nur Ammonalaun dar und jetzt wird vorwiegend wieder Kalialaun produziert, da durch die Aufarbeitung der sog. Abraumsalze das schwefelsaure Kalium zu einem billigen Handelsprodukt geworden ist.

Als Ersatz der Alaune dient zur Zeit schon vielfach das neutrale Aluminiumsulfat, welches die gleiche Wirkung wie die Doppelsulfate ausüben vermag.

4). als Klärungsmittel <sup>1)</sup> für viele Flüssigkeiten,

5). zum Leimen <sup>2)</sup> des Papiers in den Papierfabriken,

6). zum Alaunieren <sup>3)</sup> des Gipses.

Im Handel findet er sich — seiner Reinheit entsprechend — in drei Sorten:

1). chemisch reiner Alaun,

2). eisenfreier Alaun,

3). roher Alaun.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1053.

<sup>2)</sup> „ „ 1054.

<sup>3)</sup> „ „ 1055.

## 101). Ueber die Verbindungen des Aluminiums mit Phosphor und Sauerstoff, die phosphorsauren Salze des Aluminiums.

**Frage 240.** Was ist über die wichtigeren phosphorsauren Aluminiumsalze bemerkenswert?

**Erkl. 1057.** Das neutrale orthophosphorsaure Aluminium kommt wasserhaltig in der Natur unter der mineralogischen Bezeichnung: Gibbsit =  $\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$  vor.

**Erkl. 1058.** Beim Auflösen des neutralen Aluminiumorthophosphats in verdünnten Säuren bilden sich zunächst saure Salze (vgl. unten), die erst durch überschüssige Säure weiter zersetzt werden.

**Erkl. 1059.** Von basischen Aluminiumorthophosphaten, die sich in der Natur finden, seien der rhombisch kristallisierende Wavellit =  $\text{Al}_3(\text{OH})_6(\text{PO}_4)_4 + 10\text{H}_2\text{O}$  und der amorph vorkommende Kalait =  $\text{Al}_2(\text{OH})_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  erwähnt. Von letzterem sind die infolge beigemengter Kupferverbindungen himmelblau gefärbten Varietäten als Edelsteine, sog. Türkise, sehr geschätzt.

**Antwort.** Von den phosphorsauren Salzen des Aluminiums sind nur die folgenden zwei eingehender untersucht:

a). Neutrales orthophosphorsaures Aluminium =  $\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ ,

b). Saures orthophosphorsaures Aluminium =  $\text{Al}_2\text{H}_6(\text{PO}_4)_4$ .

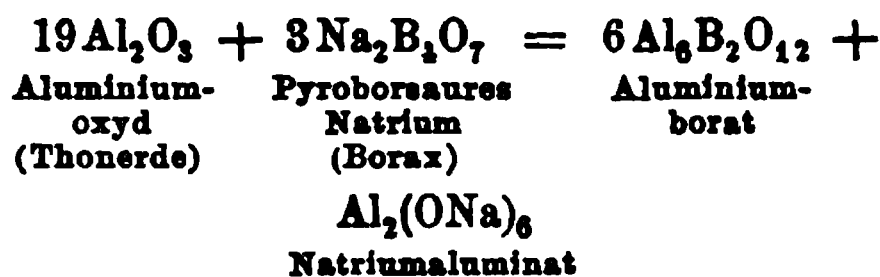
1). Das neutrale orthophosphorsaure Aluminium oder Aluminiumorthophosphat <sup>1)</sup> =  $\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$  bildet sich auf Zusatz von Dinatriumphosphat zu Lösungen neutraler Aluminiumsalze, z. B. aus schwefelsaurem Aluminium gemäss der Gleichung:

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1057 und 1060.

**Erkl. 1060.** Die Aluminiumsalze der übrigen Phosphorsäuren sind durch doppelte Umsetzung zwischen Aluminiumsalzen und den entsprechenden Alkaliphosphaten dargestellt. Dieselben kristallisieren aber meist nicht und sind daher nicht weiter untersucht.

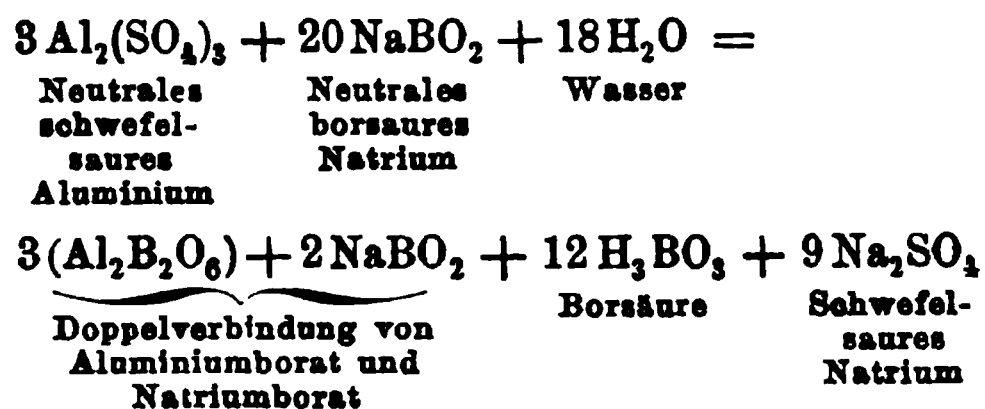
Das Gleiche gilt von den Aluminiumsalzen der Arsen- und Antimonsäuren. Man erhält dieselben ebenfalls durch Wechselersetzung vermittelt der arsen- und antimonsauren Alkalisalze, jedoch nicht in kristallisierter Form.

**Erkl. 1061.** Durch Zusammenschmelzen von Aluminiumoxyd (Thonerde) mit Borax ist ein kristallisiertes Aluminiumborat von der Formel:  $3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Al}_6\text{B}_2\text{O}_{12}$  dargestellt worden. Die hierbei stattfindende Umsetzung entspricht der Gleichung:

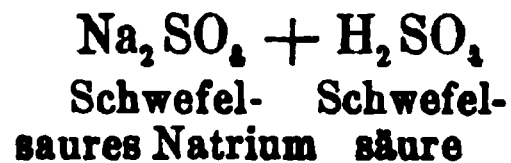
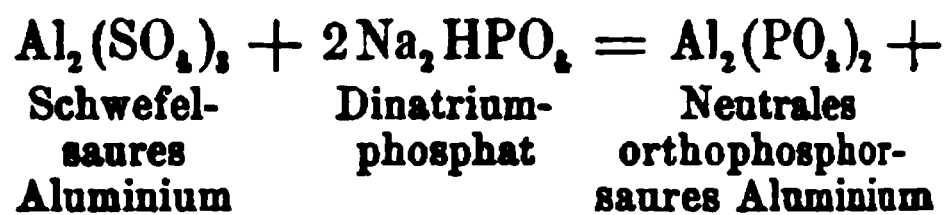


Das so entstandene Aluminiumborat kristallisiert in Nadeln, wird von Salpetersäure nicht zersetzt und übertrifft an Härte selbst den Quarz.

Auf nassem Wege, d. h. durch Umsetzung zwischen Aluminiumsalzen und borsäuren Alkalisalzen (neutrales borsäures Natrium, pyroborsaures Natrium) in wässriger Lösung erhält man stets Doppelverbindungen von Aluminium- und Alkaliborat. So reagieren z. B. neutrales schwefelsaures Aluminium und neutrales borsäures Natrium ( $\text{NaBO}_2$ ) im Sinne der Gleichung:

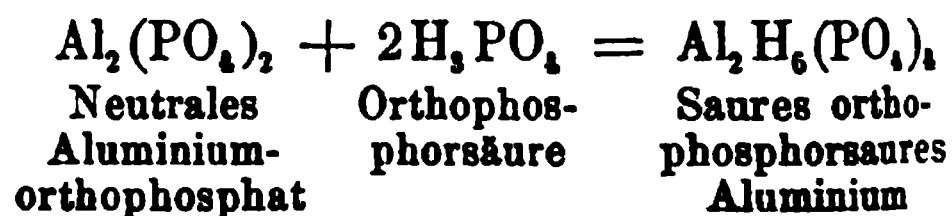


Es bildet sich demnach ein Doppelsalz von Aluminium- und Natriumborat, welches sich als voluminöser Niederschlag ausscheidet und drei Moleküle Wasser enthält. Diese und ähnliche Doppelverbindungen sind aber äusserst unbeständig, indem dieselben beim Behandeln mit Wasser schon Zersetzung erleiden.



Es scheidet sich hierbei in Form einer Gallerte mit wechselndem Wassergehalt aus, welche nach längerem Trocknen über Schwefelsäure im Exsikkator die Zusammensetzung:  $\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  besitzt. In Wasser ist dasselbe unlöslich, in Säuren — mit Ausnahme von Essigsäure — leicht löslich<sup>1)</sup>. Beim Erhitzen wird es wasserfrei und beim Glühen schmilzt es zu einer porzellanartigen Masse.

2). Das saure orthophosphorsaure Aluminium =  $\text{Al}_2\text{H}_6(\text{PO}_4)_4$  lässt sich am einfachsten durch Behandeln des neutralen Salzes mit einer heissen wässrigen Phosphorsäurelösung darstellen, wobei letzteres gemäss der Gleichung:



als saures Salz gelöst wird. In der Kälte scheidet sich dieses als wasserhaltiges Salz von der Zusammensetzung:  $\text{Al}_2\text{H}_6(\text{PO}_4)_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  aus. Wie das neutrale Salz ist es in Wasser schwer, in Säuren leicht löslich; beim Erhitzen schmilzt es gleichfalls zu einer porzellanartigen Masse.

Ausser dem neutralen und sauren Salz sind noch verschiedene basische<sup>2)</sup> Phosphate des Aluminiums dargestellt, die jedoch nicht eingehender untersucht und nur wegen ihres Vorkommens in der Natur von Interesse sind.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1058.

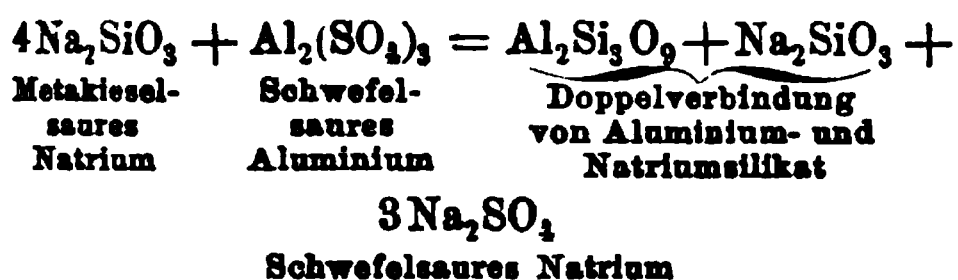
<sup>2)</sup> „ „ 1059.



## 102). Ueber die Verbindungen des Aluminiums mit Silicium und Sauerstoff, die kieselsauren Aluminiumsalze.

**Frage 241.** Was ist über die Aluminiumsalze der Kieselsäuren bemerkenswert?

**Erkl. 1062.** Wenn man umgekehrt zu der Lösung von überschüssigem metakieselsaurem Natrium die wässrige Auflösung des Aluminiumsulfats hinzusetzt, so erhält man in Form eines weissen, pulverigen Niederschlags eine aus Aluminium- und Natriumsilikat bestehende Doppelverbindung, deren Bildung folgender Gleichung entspricht:



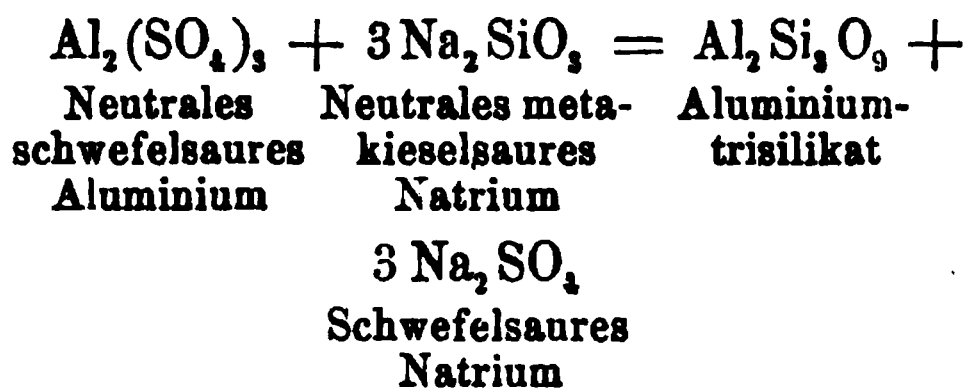
Da diese Substanz völlig einheitlich ist, so wird sie entsprechend der zusammengezogenen Formel:  $\text{Al}_2\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  auch als Aluminiumnatriumsalz der Trikieselsäure ( $\text{H}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ) betrachtet.

**Erkl. 1063.** Die Zusammensetzung der Feldspate ist eine sehr wechselnde und entspricht im allgemeinen den Formeln:  $\text{Al}_2\text{m}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$  oder  $\text{Al}_2\text{mSi}_6\text{O}_{16}$ , in welchen m ein- bzw. zweiwertige Metalle ausdrückt.

Die Feldspatminerale werden gewöhnlich nach ihrer Kristallform in monokline und triklone zergliedert. Erstere besitzen die Zusammensetzung:  $\text{Al}_2\text{K}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$  (Orthoklas und seine Abarten), letztere sind entweder auch Aluminiumkaliumsilikate, wie der Mikroklin ( $\text{Al}_2\text{K}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ ), oder Aluminiumnatriumsilikate, wie der Albit ( $\text{Al}_2\text{Na}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ ), oder Aluminiumkalksilikate, wie der Anorthit ( $\text{Al}_2\text{CaSi}_6\text{O}_{16}$ ). Zu den triklinen Feldspaten zählen ferner die Mineralien: Oligoklas, Andesin und Labradorit, welche aus wechselnden Mengen Aluminiumnatrium- und Aluminiumcalciumsilikat bestehen. Sie sämtlich bilden einen Hauptbestandteil der ältesten Gebirgsmassen (Granit, Syenit, Porphyr, Basalt und Trachyt) und sind infolge ihrer, wenn auch langsamen Zersetzungen, welche durch den Einfluss der Atmosphäre bedingt und als „Verwitterungen“ bezeichnet werden, von hoher Bedeutung für das Gedeihen der organischen Wesen, insofern als durch jene der Zersetzung anheimgefallenen Feldspate dem Ackerboden das für den Pflanzenwuchs hauptsächlich erforderliche Kali<sup>1)</sup> in löslicher Form (als Kaliumkarbonat) zugeführt wird.

**Antwort.** Während Aluminiumsalze der Ortho- und Metakieselsäure auf künstlichem Wege nicht erhalten werden konnten, lässt sich ein von der sechsbasischen Trikieselsäure<sup>1)</sup>  $= \text{H}_6\text{Si}_3\text{O}_9$  ableitbares Aluminiumsilikat leicht darstellen, nämlich das trikieselsaure Aluminium von der Formel:  $\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ .

Dasselbe entsteht, wenn eine heisse verdünnte Lösung von überschüssigem, neutralem Aluminiumsulfat mit einer Auflösung von neutralem kieselsaurem Natrium versetzt<sup>2)</sup> wird, und bildet sich im Sinne der Gleichung:



Es stellt ein weisses, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliches Pulver dar.

Aehnlich und komplizierter zusammengesetzte Aluminiumsilikate finden sich natürlich weit verbreitet und meist in bedeutenden Mengen.

Man kann dieselben in drei Gruppen zergliedern:

a). solche, welche nur Aluminium, Silicium und Sauerstoff enthalten — die eigentlichen Aluminiumsilikate;

b). solche, die ausser Aluminium noch andere Metalle als basischen Bestandteil enthalten — Aluminiumdoppelsilikate,

c). solche, welche Doppelverbindungen von basischen, d. h. wasserhaltigen Aluminiumsilikaten mit gewissen anderen Metallsilikaten darstellen — die sogen. basischen Aluminiumdoppelsilikate.

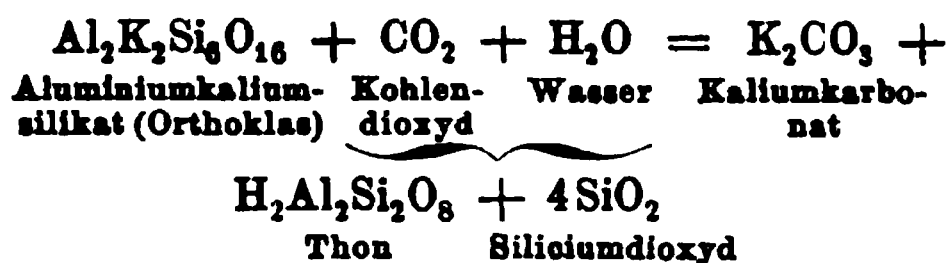
1). Die Zahl der eigentlichen Aluminiumsilikate ist nur gering; dahin

<sup>1)</sup> Siehe Antw. auf Frage 870 Bd. I.

<sup>2)</sup> „ Erkl. 1062.

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 19 und 284.

Der Verwitterungsprozess lässt sich durch die Gleichung:



ausdrücken. Neben kohlensaurem Kalium und wasserhaltigem Aluminiumsilikat (Thon) bildet sich also Siliciumdioxyd (Sand). Thon und Sand sind aber die wesentlichen Bestandteile unserer Ackerkrume, letztere ist durch die gleichzeitige Gegenwart von Kali in Form des löslichen kohlensauren Salzes für das Pflanzenwachstum ausserdem in besonderem Masse geeignet.

Der Thon (siehe unten) findet ausgedehnte Anwendung zur Herstellung allerhand Thonwaren, und der Kalifeldspat wird in der Porzellanfabrikation wegen seiner Schmelzbarkeit in höherer Temperatur allgemein benutzt.

**Erkl. 1064.** Die wegen ihrer ausserordentlichen Spaltbarkeit ausgezeichneten Glimmer sind in ihrer Zusammensetzung sehr wechselnd. Man kann sie zweckmässig nach dem Alkalimetall, welches in vorwiegender Menge darin enthalten ist, in Kaliglimmer (sog. Muscovite), Lithionglimmer (Lepidolithe) und Magnesiaglimmer (Phlogopite) einteilen. Von diesen besitzt der wegen seines sehr verbreiteten Vorkommens besonders wichtige Kaliglimmer die Zusammensetzung:  $\text{Al}_2\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , wobei aber zu berücksichtigen ist, dass Kalium zum Teil durch Magnesium, Mangan oder Eisen vertreten sein kann. Wie die Feldspate gehören auch die Glimmer zu den hervorragend gesteinsbildenden Mineralien; sie nehmen hauptsächlich am Aufbau der Granite und Gneisse Teil.

**Erkl. 1065.** Die sog. Granaten zerfallen nach ihrer Zusammensetzung in Thongranaten ( $\text{Al}_2^{\text{II}}\text{M}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ), Eisengranaten ( $\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{M}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ) und Chromgranaten ( $\text{Cr}_2^{\text{II}}\text{M}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ). Zu der ersten Gruppe gehört unter anderem der Almandin oder edle Granat, welcher ein Aluminiummagnesiumdoppelsilikat von der Formel:  $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$  darstellt und als Edelstein vielfach benutzt wird, der Pyrop oder böhmische Granat, welcher aus einem Gemenge von Magnesiathongranat und Eisenthongranat ( $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{O}_{12} + \text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ) besteht und teils als Edelstein, teils wegen seiner hohen Härte als Schleifmittel benutzt wird.

**Erkl. 1066.** Die Herstellung von Porzellan geschieht auf folgendem Wege:

Ein durch Mahlen und Schlemmen fein vertheiltes Gemisch von Kaolin, Feldspat und Quarz wird mit wenig Wasser zu einer plastischen Masse angerührt; die daraus geformten Gefässe u. s. w. werden zunächst an der Luft getrock-

gehören vor allem der rhombisch kristallisierende Andalusit und der monokline Disthen (oder Cyanit), welche beide die Zusammensetzung:  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  besitzen.

Weit grösser ist die Zahl der sog.

2). Aluminiumdoppelsilikate. Diese umfassen

a). eine Reihe einzelner wichtiger Mineralien, wie Leucit =  $\text{Al}_2\text{K}_2(\text{SiO}_3)_4$ , Analcim =  $\text{Al}_2\text{Na}_2(\text{SiO}_3)_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , ferner Sodalith, Noseau und Hauyn, welche sämtlich die gleiche Zusammensetzung:  $\text{Al}_2\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  besitzen, u. s. w.;

b). die grosse Gruppe der Feldspate<sup>1)</sup> und Glimmer<sup>2)</sup>, welche in ihren einzelnen Vertretern eine sehr wechselnde Zusammensetzung besitzen, ferner ein Teil der sog. Granaten<sup>3)</sup> u. s. w.

3). Zu den basischen Aluminiumsilikaten rechnet man unter anderen die Zeolithe, wie



Besondere Erwähnung verdient der Thon, welcher als ein mehr oder weniger reines wasserhaltiges Aluminiumsilikat ( $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) zu betrachten ist. Er ist durch die Zersetzung (Verwitterung) verschiedener, thonerdesilikathaltiger Mineralien, besonders der Feldspate (Kalifeldspate) entstanden und daher ein sekundäres Produkt. In der Natur findet er sich entweder an den Orten, wo seine Entstehung stattfand (an ursprünglicher oder primärer Lagerstätte), oder derselbe ist durch die Wirkung des Wassers fortgeschwemmt und an anderen Stellen zur Ablagerung gekommen (Thon von sekundärer Lagerstätte). Im letzteren Fall sind demselben meist verschiedene Substanzen beigemischt, welche gleichfalls vom Wasser fortgeschwemmt wurden und mit dem Thon zusammen sich abgeschieden haben, so dass im allgemeinen der Thon von sekundärer Lagerstätte („Thon oder plastischer Thon“) weniger rein und für gewisse Zwecke weniger geeignet ist

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1063.

<sup>2)</sup> „ „ 1064.

<sup>3)</sup> „ „ 1065.

net, dann einer anfänglich mässigen, zuletzt stärkeren Glühhitze ausgesetzt. Auf diese Weise entsteht eine harte, klingende Masse mit matter Oberfläche, das sog. Bisquit, dessen Bildung darauf beruht, dass infolge des starken Glühens der Feldspat und Quarz zum Schmelzen kommen, die Thonteilchen von denselben eingehüllt und zu einer festen Masse zusammengekittet werden. Werden nun nach dem Trocknen und erstem gelinderen Erhitzen (dem „Rohbrennen“) die betreffenden Gegenstände, welche noch poröse Beschaffenheit besitzen, in Wasser kurze Zeit eingetaucht, welches Feldspat und Quarz in äusserst feiner Zerteilung suspendiert enthält, so bedeckt sich die Oberfläche derselben mit einer dünnen gleichmässigen Schicht jener Flussmittel; die nochmals an der Luft ausgetrockneten Gefässe u. s. w. werden dann stark geblüht („Glattbrennen“), wodurch einerseits die Thonteilchen im Innern mit dem Feldspat und Quarz zu einer festen Masse sich vereinigen, andererseits die auf der Oberfläche haftenden Flussmittel mit der darunterliegenden Grundmasse zusammenschmelzen und diese mit einem glasartigen, undurchdringlichen Ueberzug („Glasure“) bedecken. Zur Herstellung dieser sog. Glasuren lassen sich alle leicht schmelzbaren Silicate benutzen. Das Glühen des Porzellans findet in besonderen Oefen, den sog. Porzellanöfen, statt.

**Erkl. 1067.** Bei der Fabrikation der gröberen Thonwaren verfährt man im allgemeinen genau so wie bei der Herstellung des Porzellans. Die Masse ist nach dem Glühen gefärbt und porös, wofern nicht für eine Glasur gesorgt wird. Um letztere zu erhalten, wird meistens während des Glühens auf dem Boden der Oefen Kochsalz gestreut, welches von den heissen Wasserdämpfen in Salzsäure und Natriumhydroxyd zerlegt wird. Letzteres bildet auf der Oberfläche der betreffenden Thongefässe, indem es sich mit dem Thon zu einem leicht schmelzbaren Aluminiumnatriumsilikat vereinigt, die gewünschte Glasur. Die so erhaltenen Gegenstände werden nach ihrer Farbe als Fayencen, Steingut (Steinzeug) oder gewöhnliche Thonwaren bezeichnet.

**Erkl. 1068.** Das Material für die Ziegel liefert der fast überall vorkommende gelbe Lehm (Ziegelthon). Derselbe wird mit Wasser eingeweicht, unter Zusatz von Sand mittelst besonderer Maschinen (Walzen und Thonschneider) durchgearbeitet und schliesslich durch sogen. Ziegelpressen in die betreffende Form gebracht. Die Ziegel werden zunächst an der Luft getrocknet und darauf in den Ziegelöfen gebrannt.

**Erkl. 1069.** In geschichtlicher Hinsicht sei erwähnt, dass die Thonwarenfabrikation ebenso alt ist, wie die Verarbeitung der Metalle und die Glasbereitung. Die ältesten ägyptischen Baudenkmäler sind hauptsächlich aus Ziegelsteinen aufgeführt, die Griechen und Römer

als solcher von primärer Lagerstätte (Kaolin, Porzellanerde oder Porzellanthon).

Ausser seiner Eigenschaft, im Wasser leicht aufzuschlämmen, ist für den Thon die Fähigkeit charakteristisch, mit wenig Wasser eine weiche zähe (plastische) Masse zu bilden, welche sich leicht formen lässt, die ausgetrocknet und geblüht werden kann, ohne dass die Form sich sehr verändert, und welche nach dem Glühen völlig gleichmässige Härte besitzt. Darauf beruht die Verwendung des Thons, welche nach dem Grade der Reinheit derselben eine verschiedene ist, indem ganz reine Thone (Kaolin) zur Herstellung des Porzellans dienen<sup>1)</sup>, solche, die durch gewisse Eisenhydroxyde gefärbt sind, als Material für die gewöhnlichen Töpferwaren<sup>2)</sup>, und schliesslich die durch fremde Beimengungen stark verunreinigten Produkte zur Anfertigung der Ziegel<sup>3)</sup> u. s. w. verwandt werden. Im allgemeinen wird die Güte eines Thons durch die Farbe, Formfähigkeit und durch sein Verhalten beim Brennen bedingt. Grössere Mengen von Eisenoxydhydrat =  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$  verleihen demselben eine gelbe Farbe, welche durch das Brennen rot wird, indem sich das Hydroxyd unter Wasserverlust in rotes Oxyd verwandelt. Durch Sand verunreinigte (sog. magere) Thone sind weit weniger bildsam (plastisch) als sandfreie oder sandarme (sog. fette) Thone. Die Feuerbeständigkeit ist ferner umso grösser, je geringer der Gehalt an kohlen-saurem Calcium (bezw. Magnesium) und unzersetztem Feldspat ist, weil diese Substanzen bei höheren Temperaturen sich verflüssigen und dadurch leichtere Schmelzbarkeit bedingen. Man unterscheidet gewöhnlich nach der Reinheit und der von letzterer abhängigen Art der Verwendung<sup>4)</sup> folgende Sorten:

- 1). Kaolin oder Porzellanthon,
- 2). Pfeifenthon, Fayencethon, feuerfester Thon,

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1066.

<sup>2)</sup> „ „ 1067.

<sup>3)</sup> „ „ 1068.

<sup>4)</sup> „ „ 1069.

verwendeten letztere ganz allgemein und seit dem 12. Jahrhundert wurden auch in Deutschland Ziegelsteine gefertigt. Ebenfalls reicht die Kenntnis der Töpferglasur sehr weit zurück, da die alten Ägypter in äusserst geschickter Weise die einfachen irdenen Geschirre, wie sie zunächst verwendet wurden, mit bunter Emaille (Glasure) zu überziehen verstanden. Das Porzellan ist von den Chinesen entdeckt, blieb jedoch den alten Kulturvölkern unbekannt. In Europa erfand im Jahre 1708 *Böttger* auf der Festung Königstein, wohin er gebracht war, um Gold zu machen, zunächst ein braunrotes Steinzeug und einige Jahre später das weisse Porzellan. Kurze Zeit darauf (1710) wurde in Meissen die erste Porzellanfabrik gegründet, welche Staatseigentum war. Weitere Fabriken — ebenfalls Staatsanstalten — wurden dann in Fürstenberg (1744), in Berlin (1760) u. s. w. eröffnet. Von hier aus verbreitete sich diese Kunst nach Frankreich und England.

**Erkl. 1070.** Hydraulischer Mörtel oder Wassermörtel wird in der Weise fabriziert, dass man ein inniges Gemenge von Kalkstein und Thon mit wenig Wasser in würfelförmige Stücke formt, diese an der Luft trocknet und dann in Schacht- oder Ringöfen bei Weissglut so lange brennt, bis die Masse unter Kohlendioxydverlust graue Farbe mit einem Stich ins Grünliche angenommen hat. Die feingepulverte grünlich-graue Masse bildet den sog. Portlandcement des Handels. Von demselben unterscheidet sich der Romancement insofern, als zu seiner Bereitung natürlich vorkommende thonige Kalksteine an Stelle eines erst bereiteten Gemisches von kohlensaurem Kalk und Thon direkt verwandt werden. Die Wirkung dieser hydraulischen Mörtel ist nach *Fuchs* darauf zurückzuführen, dass nach dem Anrühren mit Wasser zunächst an der Oberfläche Bildung von kohlensaurem Calcium stattfindet, welches ein Eindringen des Wassers verhindert und dass gleichzeitig im Innern der Prozess der Silikatbildung unter Entstehen von Calcium- oder Aluminiumcalciumsilikaten (eigentliche Erhärtung) verläuft.

**Erkl. 1071.** Mit dem Namen „Ultramarin“ bezeichnete man früher eine wertvolle Farbe, welche aus dem in der Natur als Mineral vorkommenden seltenen Lasurstein dargestellt wurde. Als man die Zusammensetzung desselben aufgefunden und analytisch festgestellt hatte, dass derselbe aus einer Doppelverbindung von Aluminiumnatriumsilikat mit Natriumpolysulfiden besteht, versuchte man die bis dahin äusserst kostbare Farbe künstlich auf billigerem Wege darzustellen. Zur Zeit wird das Ultramarin in grossen Mengen fabrikmässig erzeugt, indem ein Gemisch von Thon und Soda (resp. Natriumsulfat) unter Zusatz von Schwefel und Kohle bei Luftabschluss erhitzt wird. Hierbei entsteht zunächst ein grünes Produkt (grünes Ultramarin), welches nach sorgfältigem Waschen mit Wasser beim Erhitzen mit Schwefel an freier

- 3). Töpferthon, Ziegelthon,
- 4). Lehm.

Ausser als Material zur Herstellung der sog. gebrannten Waren oder Thonwaren dient der Thon zur Fabrikation des hydraulischen Mörtels <sup>1)</sup> [Wassermörtels] und des Ultramarins <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1070.

<sup>2)</sup> „ „ 1071.



Luft das eigentliche (blaue) Ultramarin liefert, welches die gleiche Zusammensetzung wie das aus natürlichem Lasurstein gewonnene Produkt besitzt. Da das Ultramarin von Salzsäure in der Weise zersetzt wird, dass unter Ausscheidung von Schwefel und unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff die Farbe vollständig verschwindet, so ist die Gegenwart eines Polysulfids erwiesen, welches in Verbindung mit dem Aluminiumnatriumsilikat die Färbung veranlasst.

## II. Ueber das Beryllium.

Symbol = Be. Atomgewicht = 9,0. Zweiwertig.

**Frage 242.** Wie wird metallisches Beryllium gewonnen und welche Eigenschaften besitzt dasselbe?

**Erkl. 1072.** Das Berylliummetall wurde zuerst (1828) von *Wöhler* aus dem Chlorid mittelst Kalium gewonnen, nachdem (1797) *Vauquelin* in dem Mineral Beryll ( $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) das Oxyd — damals Beryll oder Beryllerde genannt — aufgefunden hatte.

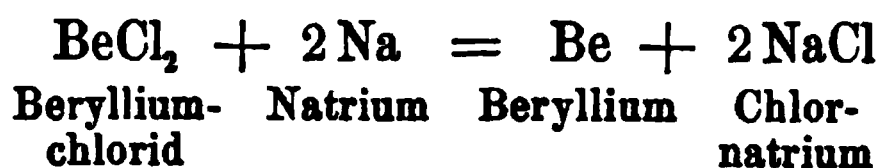
**Erkl. 1073.** Das Beryllium findet sich hauptsächlich in dem hexagonal kristallisierenden Beryll =  $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ , ferner in dem rhomboedrischen Phenakit =  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$  und dem rhombischen Chrysoberyll, welcher das Berylliumsalz des Aluminiumdihydrats darstellt und die Zusammensetzung:  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{O}_2\text{Be})$  besitzt. Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Berylliums und seiner Verbindungen verwendet man fast ausschliesslich den verhältnismässig häufig vorkommenden Beryll. Erwähnt sei, dass die gras- bis apfelgrünen glattflächigen Kristalle des Berylls die als Edelsteine geschätzten Smaragden sind. Die Färbung soll von einem (geringen) Gehalt an Chromoxyd herrühren.

**Erkl. 1074.\*** Während Magnesium, auch in grösseren Stücken zur Entzündung gebracht, unter lebhafter Lichtentwicklung verbrennt, vermag das demselben in mancher Hinsicht ähnliche Beryllium dies nicht.

**Erkl. 1075.** Beim Uebergiessen von metallischem Beryllium mit verdünnten Säuren, z. B. Schwefelsäure, löst sich dasselbe, indem es unter Wasserstoffentwicklung entsprechend der Gleichung:

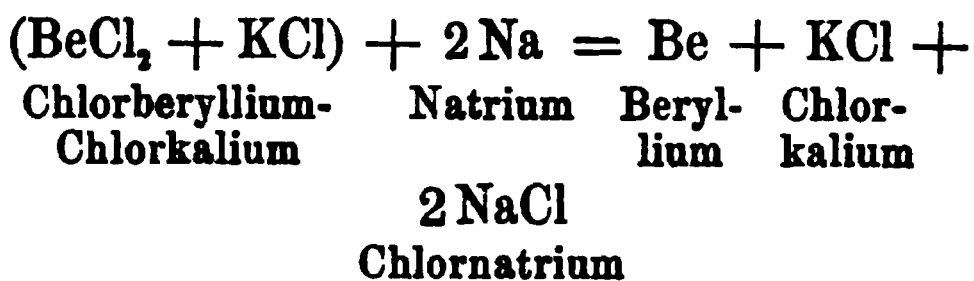
**Antwort.** Das metallische Beryllium<sup>1)</sup> wird erhalten:

1). durch Glühen von wasserfreiem Berylliumchlorid mit Natrium in sauerstofffreier Atmosphäre, wobei es sich im Sinne der Gleichung:



bildet, oder

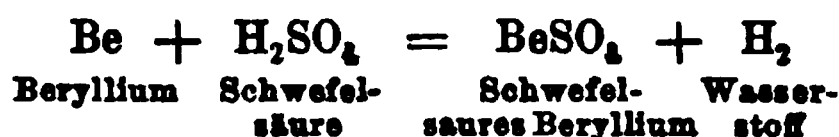
2). durch Zusammenschmelzen von Chlorberyllium-Chlorkalium mit Natrium entsprechend der Gleichung:



Beim Behandeln der so erhaltenen Schmelzen mit Wasser, welches die Chloride — auch etwa unzersetztes Berylliumchlorid — löst, hinterbleibt das metallische Beryllium in Form kleiner, glänzender Kügelchen.

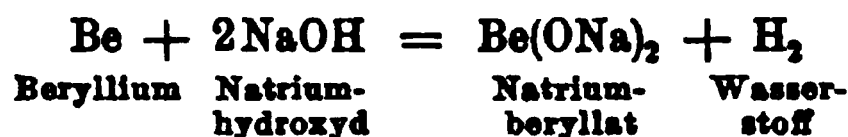
Das Beryllium bildet in metallischem Zustande ein weisses, sehr dehnbares Metall vom spezifischen Gewicht 1,64. In kompakter Form überzieht es sich an der Luft mit einer Oxydschicht erst dann, wenn man erwärmt, wobei eine Verbrennung jedoch nicht stattfindet. Nur, wenn es fein verteilt ist (als Pulver), lässt

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1072 und 1073.



in (lösliches) Berylliumsulfat übergeführt wird.

**Erkl. 1076.** Von Alkalilangen, z. B. Natronlauge, wird das Beryllium gemäss der Gleichung:



in das lösliche Natronsalz des Beryllhydroxyds verwandelt.

es sich leicht entzünden <sup>1)</sup> und verbrennt dann mit lebhaftem Funkensprühen. Wasser wird selbst beim Kochen von demselben nicht zersetzt, in verdünnter Salz- und Schwefelsäure [nicht Salpetersäure] <sup>2)</sup>, sowie in Kali- und Natronlauge <sup>3)</sup> ist es leicht löslich. Bei starker Rotglut schmilzt es und verdampft selbst bei starker Weissglühhitze nur in geringen Spuren.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1074.

<sup>2)</sup> „ „ 1075.

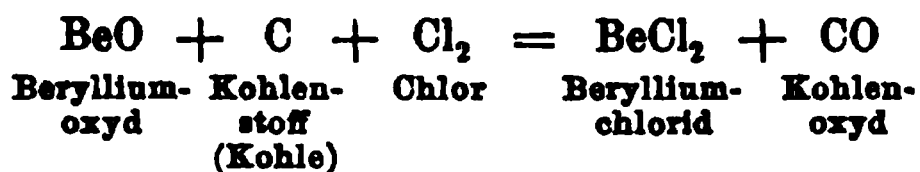
<sup>3)</sup> „ „ 1076.

### 103). Ueber die Verbindungen des Berylliums.

**Frage 243.** Was ist über die wichtigeren Verbindungen des Berylliums anzuführen?

**Erkl. 1077.** Die auf künstlichem Wege dargestellten Verbindungen des Berylliums finden keinerlei praktische Verwendung und besitzen mehr wissenschaftliches Interesse. Die in nebenstehender Zusammenstellung aufgezählten Verbindungen sind eingehender untersucht, während die übrigen zwar gleichfalls bekannt, aber nicht genauer untersucht sind.

**Erkl. 1078.** Da das Berylliumoxyd unschmelzbar ist, so lässt sich aus demselben durch Glühen mit Kohle, Eisen, metallischem Natrium oder anderen reduzierenden Substanzen Berylliummetall nicht gewinnen. Es ist aber reduzierbar, wenn über das aus Berylliumoxyd und Kohle bestehende innige Gemisch Chlor geleitet wird, weil bei dieser Reaktion Kohlenoxyd auftritt, dessen Sauerstoff dem Oxyd entstammt, und nur durch vorausgegangenes Entstehen von metallischem Beryllium die Bildung von Chlorberyllium entsprechend der Gleichung:



erklärt werden kann.

**Erkl. 1079.** Das Berylliumhydroxyd bildet das Ausgangsmaterial bei der Darstellung sämtlicher Beryllpräparate. Man gewinnt dasselbe fast ausschliesslich aus dem natürlich vorkommenden Beryll und zwar auf folgendem Wege: Das feingepulverte Mineral ( $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) wird mit dem doppelten Gewicht wasserfreier Pottasche vermischt und dieses Gemenge in einem Platintiegel so lange verschmolzen, bis die Kohlendioxydentwicklung (das Aufschäumen) beendigt ist. Hierbei findet eine Umsetzung

**Antwort.** Von Wichtigkeit sind nur die folgenden Berylliumverbindungen <sup>1)</sup>:

- a). Berylliumoxyd =  $\text{BeO}$ ,
- b). Berylliumhydroxyd =  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,
- c). Berylliumnitrat =  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ ,
- d). Berylliumkarbonat =  $\text{Be}(\text{CO}_3)_2$ ,
- e). Berylliumchlorid =  $\text{BeCl}_2$ ,
- f). Berylliumsulfat =  $\text{BeSO}_4$ ,
- g). Berylliumorthophosphat =  $\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2$ .

1). Das Berylliumoxyd oder die Beryllerde =  $\text{BeO}$  wird am einfachsten aus dem Berylliumhydroxyd =  $\text{Be}(\text{OH})_2$  dargestellt. Dieses verliert beim Erhitzen ein Molekul Wasser entsprechend der Gleichung:



Dasselbe bildet ein amorphes weisses, unschmelzbares <sup>2)</sup> Pulver vom spezifischen Gewicht 3,08. Bei andauerndem Erhitzen auf Weissgluttemperatur verwandelt es sich in eine kristallinische, aus kleinen Nadelchen bestehende Masse, ohne vorher zu schmelzen. In Wasser ist es unlöslich, in Säuren ist es als amorphes Produkt leicht, in kristallinischer Form sehr schwer löslich. Aehnlich dem Alu-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1077.

<sup>2)</sup> „ „ 1078.



**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

Bemerkt sei hier nur:

- 1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.
- 2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.
- 3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.
- 4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem Abonnementspreise von 25 Pfg. pro Heft.
- 5). Die Reihenfolge der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.
- 6). Das Werk enthält Alles, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.
- 7). Das Werk ist ein praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch für Lehrer und Examinatoren, das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch für Fachleute und Techniker jeder Art.
- 8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

---

 Das vollständige

## **Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte**

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

---

**Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.**

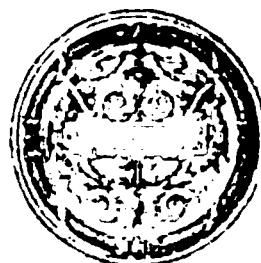


V. 2230

954. Heft.

Preis  
des Heftes  
**25 Pf.**

**Chemie**  
und chemische Technologie.  
Zweiter Band.  
Forts. v. Heft 945. — Seite 337—352.



# Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten

erläutert durch

**viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,**

aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Straßen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen etc. etc

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

**zum einzig richtigen und erfolgreichen**

Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung  
der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse  
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

## **Chemie und chem. Technologie**

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Zweiter Band.

Fortsetzung von Heft 945. — Seite 337—352.

**Inhalt:**

Ueber die Verbindungen des Berylliums. — Ueber das Zirkonium. — Ueber die Verbindungen des Zirkoniums.  
— Ueber das Scandium. — Ueber die Verbindungen des Scandiums. — Ueber das Yttrium. — Ueber die  
Verbindungen des Yttriums.

Stuttgart 1891.

**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

# PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25  $\mathfrak{S}$  pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen, etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teiles der mathematischen Disziplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit übrig bleibt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehabten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schul-Unterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

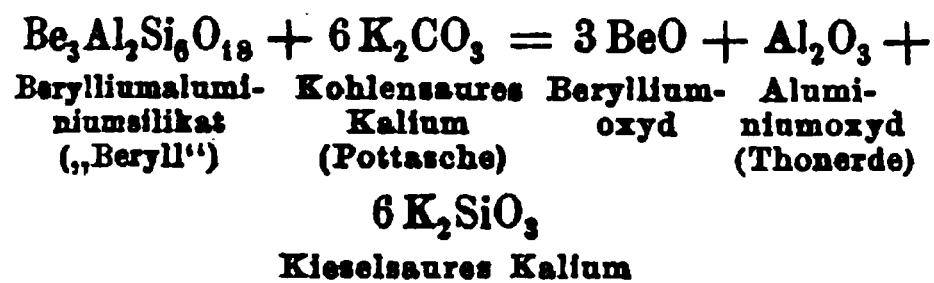
Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapitale lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

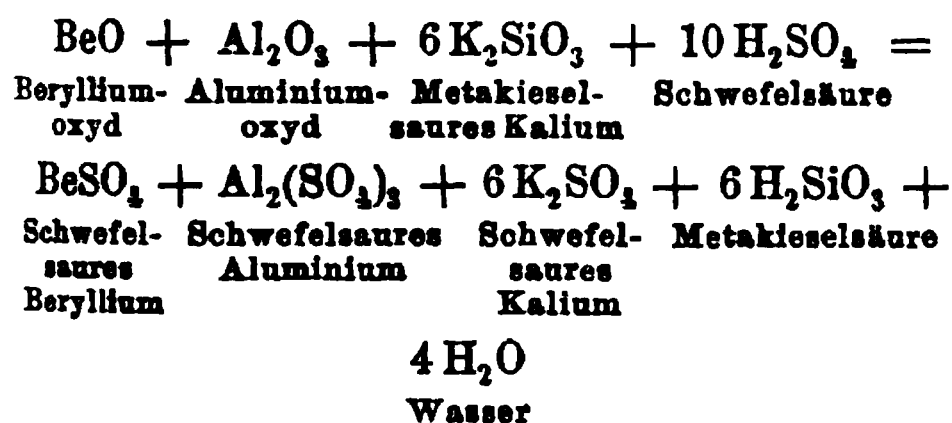
**Stuttgart.**

**Die Verlagshandlung.**

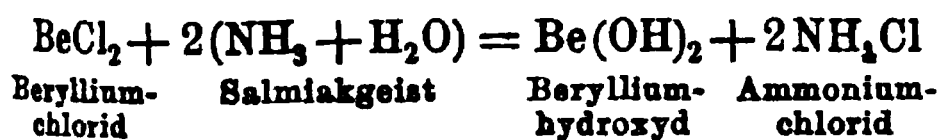
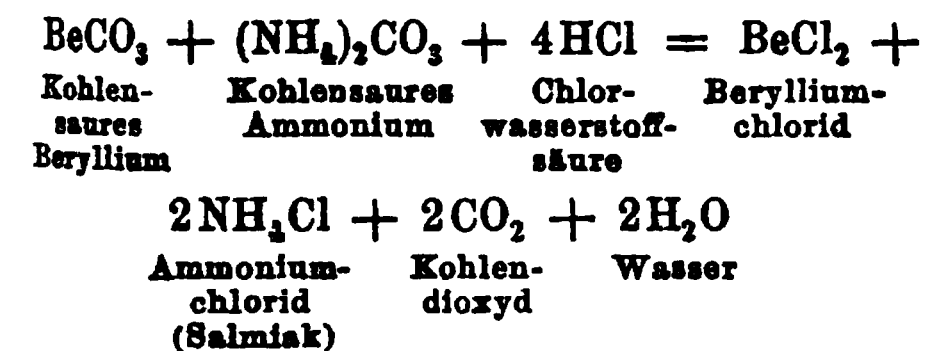
statt, welche sich durch folgende Gleichung ausdrücken lässt:



Der Beryll wird zerlegt („aufgeschlossen“), indem ein Gemenge von Berylliumoxyd, Aluminiumoxyd (Thonerde) und kieselsaurem Kalium entsteht. Die Schmelze wird nach dem Zerreiben mit wenig überschüssiger, konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, bis letztere zu entweichen anfängt. Dadurch werden obige Reaktionsprodukte in Berylliumsulfat, Aluminiumsulfat und Kaliumsulfat unter Abscheidung von unlöslicher Kieselsäure verwandelt entsprechend der Gleichung:



Man behandelt das Schmelzprodukt weiter mit heissem Wasser, welches alles bis auf die Kieselsäure löst, filtriert von letzterer ab und verdampft das Filtrat, bis sich kein Alaun, dessen Bestandteile: Aluminium- und Kaliumsulfat in der Lösung vorhanden sind, mehr ausscheidet. Die Mutterlauge wird nun mit Ammonkarbonatlösung vermischt, um so die letzten Spuren von Aluminium und Eisen, welches dem Mineral fast stets beigemischt ist, als unlösliche Hydrate abzuscheiden, während Berylliumkarbonat als Doppelverbindung mit Ammonkarbonat gelöst bleibt. Die abfiltrirte Lösung der letzteren liefert nach dem Neutralisieren mit verdünnten Säuren und Uebersättigen mit Salmiakgeist reines farbloses Berylliumhydroxyd, welches aus dem Doppelsalz im Sinne der folgenden Gleichungen sich bildet:

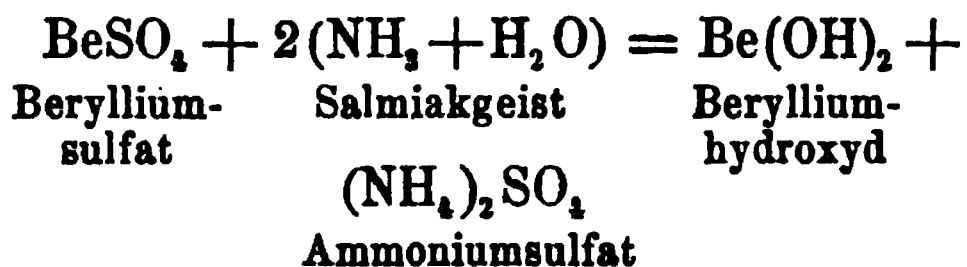


**Erkl. 1080.** In Salmiakgeist ist das Berylliumoxydhydrat unlöslich, wird dagegen leicht von Ammonkarbonatlösung aufgelöst, indem sich gemäss der Gleichung:

Steffen, Chemie. II.

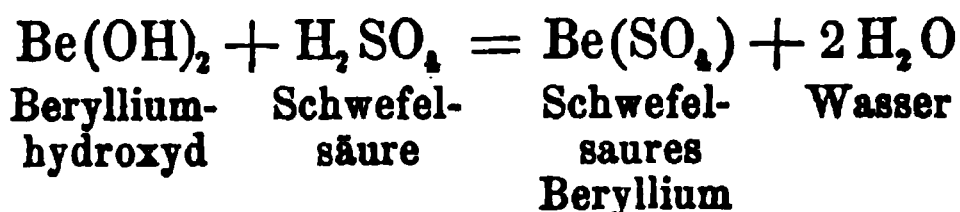
miniumoxyd (der Thonerde) wird es auch von Alkalien gelöst.

2). Das Berylliumhydroxyd oder Berylliumoxydhydrat<sup>1)</sup> =  $\text{Be}(\text{OH})_2$  wird auf Zusatz von Salmiakgeist zu den wässerigen Lösungen der Berylliumsalze, z. B. aus schwefelsaurem Beryllium, gemäss der Gleichung:

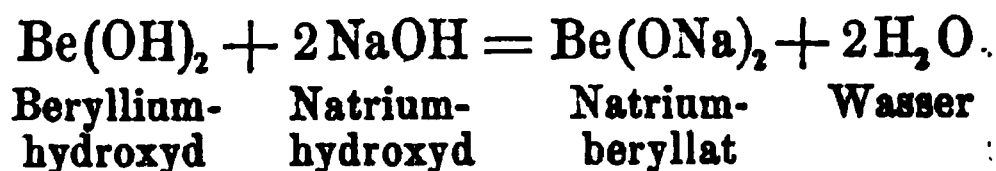


als farblose Gallerte abgeschieden, welche nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur das Hydrat als wasserhaltige Verbindung von der Formel:  $3\text{Be}(\text{OH})_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  liefert.

Das wasserhaltige, an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Berylliumoxydhydrat =  $3\text{Be}(\text{OH})_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  bildet ein zartes, weisses Pulver, welches bei 100° wasserfrei wird. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, in verdünnten Säuren dagegen leicht löslich, indem es von letzteren, z. B. von verdünnter Schwefelsäure, entsprechend der Gleichung:



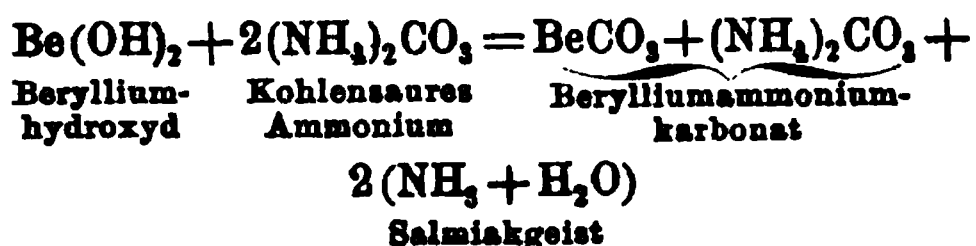
in lösliche Salze (im vorliegenden Falle in schwefelsaures Salz) verwandelt wird. Auch von Alkalien<sup>2)</sup> wird es aufgelöst, wobei es gemäss der Gleichung:



in die Natrium- bzw. Kaliumverbindung des Hydroxyds übergeführt wird. Diese so entstehenden Salze werden jedoch bei längerem Kochen in verdünnter wässriger Lösung (also durch viel Wasser) wieder zersetzt, indem das Hydroxyd zurückgebildet wird und zur Ausscheidung gelangt. Beim Erhitzen verwandelt sich das Berylliumhydroxyd unter Wasserverlust in Oxyd.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1079.

<sup>2)</sup> „ „ 1080.



eine leichtlösliche Doppelverbindung von Berylliumammoniumkarbonat bildet.

**Erkl. 1081.** Alle Salze des Berylliums reagieren alkalisch und besitzen süßlichen Geschmack, weshalb ersteres auch Glycium, vom griechischen *γλυκός* (glykys) = süß, genannt worden ist.

**Erkl. 1082.** Die beim Erhitzen von salpetersaurem Beryllium zunächst entstehenden basischen Nitrate sind hinsichtlich ihrer Zusammensetzung nicht eingehender untersucht.

**Erkl. 1083.** Versetzt man Beryllsalzlösung mit kohlensaurem Alkali (Soda oder Pottasche), so scheiden sich basische, nicht näher untersuchte Karbonate aus. Diese und das neutrale kohlensaure Salz werden von Ammonkarbonat gelöst unter Bildung leichtlöslicher Doppelsalze von Berylliumammoniumkarbonat.

**Erkl. 1084.** Ausser dem Chlorberyllium sind auch das Berylliumbromid, -jodid und -fluorid dargestellt.

Das Berylliumbromid ( $\text{BeBr}_2$ ) bildet eine wasserhaltige, leicht zerfliessliche Masse, welche sich unzersetzt nicht entwässern lässt.

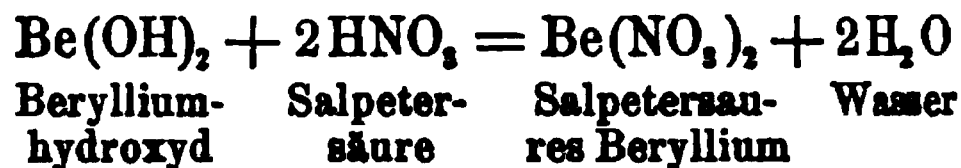
Jodberyllium ( $\text{BeJ}_2$ ) ist gleichfalls äusserst zerfliesslich und sehr unbeständig, indem es sich an feuchter Luft schnell unter Freiwerden von Jod in Oxyd verwandelt.

Fluorberyllium ( $\text{BeF}_2$ ) ist als amorphe, leicht lösliche Masse erhalten worden, welche mit den Alkalifluoriden kristallisierbare Doppelsalze liefert, z. B. Berylliumkaliumfluorid  $= \text{BeF}_2 + 2\text{KFl}$ .

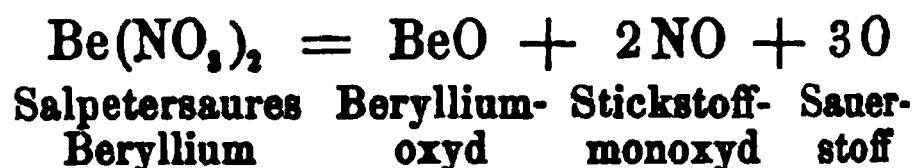
Berylliumsalze der Chloroxysäuren sind nicht bekannt.

Zu erwähnen ist noch die Existenz eines Berylliumoxychlorids von der Formel:  $\text{Be}_2\text{OCl}_2 = \text{BeO} + \text{BeCl}_2$ . Dasselbe entsteht, wenn eine konzentrierte Chlorberylliumlösung mit amorphem Berylliumoxyd versetzt und vorsichtig eingedampft wird, wobei es als halbfeste Masse von obiger Zusammensetzung hinterbleibt.

3). Das Berylliumnitrat oder salpetersaure Beryllium<sup>1)</sup>  $= \text{Be(NO}_3)_2$  lässt sich unter anderem durch Auflösen des Hydroxyds in verdünnter Salpetersäure darstellen, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:



Beim Eindampfen der so erhaltenen wässerigen Lösung scheidet es sich als wasserhaltiges Salz von der Formel:  $\text{Be(NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  aus. Dasselbe ist in Wasser löslich, schmilzt bei  $60^\circ$  in seinem Kristallwasser, wird bei  $100^\circ$  in basisches Salz<sup>2)</sup> verwandelt und oberhalb  $200^\circ$  vollständig zersetzt, indem nach der Gleichung:



unter Sauerstoff- und Stickoxydentwicklung nichtflüchtiges Berylliumoxyd zurückbleibt.

4). Das neutrale kohlensaure Beryllium oder Berylliumkarbonat  $= \text{Be(CO}_3)_2$  lässt sich nur in folgender (nicht einfachen) Weise erhalten. Man löst die auf Zusatz von kohlensauren Alkalien zu Beryllsalzlösungen sich ausscheidenden Gemische der basischen Beryllkarbonate<sup>3)</sup>, welche wechselnde Zusammensetzung besitzen, in kohlensäurehaltigem Wasser und lässt die so entstandene Auflösung von saurem Karbonat neben Schwefelsäure in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Exsikkator eindampfen. Hierbei scheidet sich das neutrale Salz von der Formel:  $\text{BeCO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  in Form von kristallinen Krusten aus. Dasselbe ist äusserst unbeständig und geht an der Luft fast momentan unter Abgabe von Kohlendioxyd in basische (nicht näher untersuchte) Salze über.

5). Das Berylliumchlorid oder Chlorberyllium<sup>4)</sup>  $= \text{BeCl}_2$  lässt sich in

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1081.

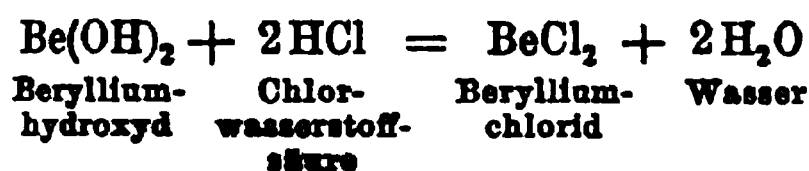
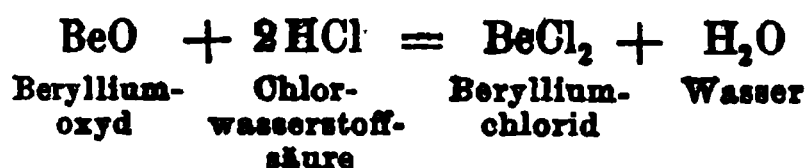
<sup>2)</sup> „ „ 1082.

<sup>3)</sup> „ „ 1083.

<sup>4)</sup> „ „ 1084.



**Erkl. 1085.** Eine wässrige Lösung von Chlorberyllium kann man auch durch Auflösen des Oxyds oder Hydroxyds in verdünnter Salzsäure darstellen gemäss den Gleichungen:

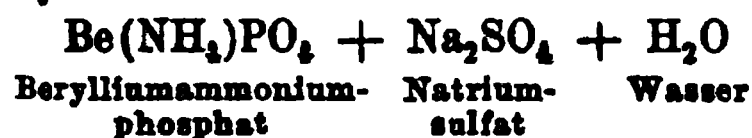
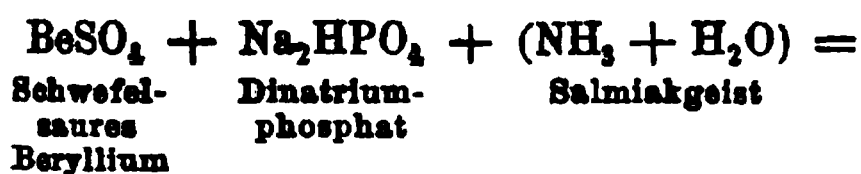


**Erkl. 1086.** Schwefelberyllium oder Berylliummonosulfid = BeS ist durch Erhitzen von Berylliumpulver im Schwefeldampf dargestellt und als graue Masse beschrieben, aber nicht näher hinsichtlich seines chemischen Verhaltens untersucht.

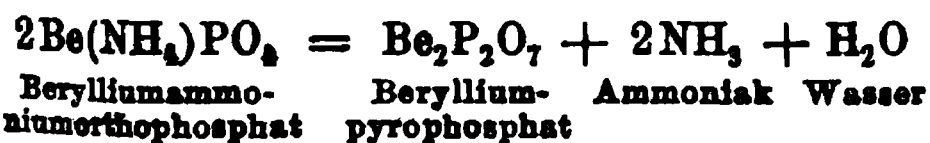
**Erkl. 1087.** Von den Berylliumsalzen der Schwefelsäuren ist nur das Sulfat ( $\text{BeSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ ) genauer bekannt. Da dasselbe sein letztes Molekul Kristallwasser erst in verhältnissmässig hoher Temperatur (bei  $180^\circ$ ) verliert, so wird demselben von vielen Chemikern die Formel:  $\text{BeH}_2\text{SO}_6$  (=  $\text{BeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) zugeschrieben, um dadurch die festere Bindung des einen Molekuls Wasser zum Ausdruck zu bringen.

**Erkl. 1088.** Das Berylliumsulfat vermag mit schwefelsaurem Kalium ein kristallisierbares Doppelsalz von der Zusammensetzung:  $\text{BeSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  zu liefern, welches — ähnlich den Alaunen — in Wasser schwer löslich ist.

**Erkl. 1089.** Ausser dem neutralen (tertiären) Berylliumphosphat sind noch das Berylliumammoniumorthophosphat =  $\text{Be(NH}_4\text{)PO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  und das Berylliumpyrophosphat =  $\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7$  bekannt. Ersteres entsteht, wenn man Beryllsalzlösungen mit Dinatriumphosphatlösung und Salmiakgeist vermischt, gemäss der Gleichung:

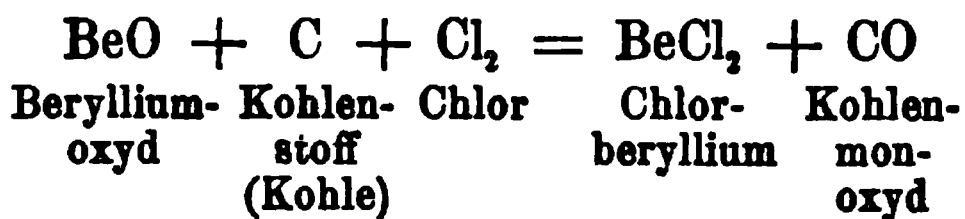


An der Luft getrocknet enthält es 7 Molekule Kristallwasser, welche bei  $100^\circ$  entweichen. Beim Glühen geht es unter Verlust von Wasser und Ammoniak entsprechend der Gleichung:



in pyrophosphorsaures Beryllium über.

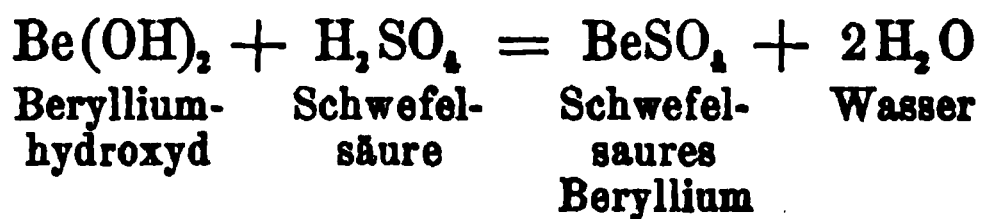
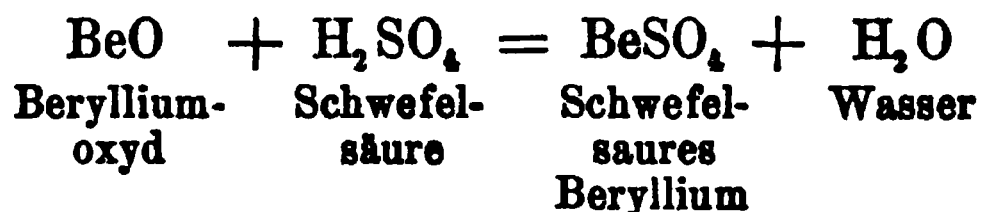
wasserfreier Form analog dem Chlorsilicium u. s. w. durch Erhitzen eines Gemenges von Berylliumoxyd und Kohle im Chlorstrom gemäss der Gleichung:



darstellen.

Wasserfrei bildet es farblose glänzende, hygroskopische Nadeln, welche leicht schmelzbar, flüchtig (sublimierbar) sind und an feuchter Luft schnell zerfliessen. In Wasser ist es leicht löslich und scheidet sich aus seinen wässrigen Lösungen<sup>1)</sup> beim Eindampfen derselben in wasserhaltigen Kristallen von der Formel:  $\text{BeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  aus. Diese zersetzen sich — in gleicher Weise wie Chlormagnesium — und können daher nicht in wasserfreies Salz übergeführt werden.

6). Das neutrale schwefelsaure<sup>2)</sup> Beryllium oder Berylliumsulfat =  $\text{BeSO}_4$  entsteht beim Auflösen von Berylliumoxyd oder Berylliumhydroxyd in verdünnter Schwefelsäure entsprechend den Gleichungen:



Es kristallisiert aus den obigen wässrigen Lösungen bei genügender Konzentration als wasserhaltiges Salz von der Formel:  $\text{BeSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ . In Wasser ist dasselbe sehr leicht löslich; beim Erhitzen verliert es gegen  $100^\circ$  zwei Molekule seines Kristallwassers, indem es in das wasserärmere Salz:  $\text{BeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  übergeht, welches bei  $150^\circ$  in einfachgewässertes Salz ( $\text{BeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) verwandelt wird. Letzteres kann erst durch Erhitzen bei  $180^\circ$  in wasserfreies Salz ( $\text{BeSO}_4$ ) übergeführt werden<sup>3)</sup>. Dieses

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1085.

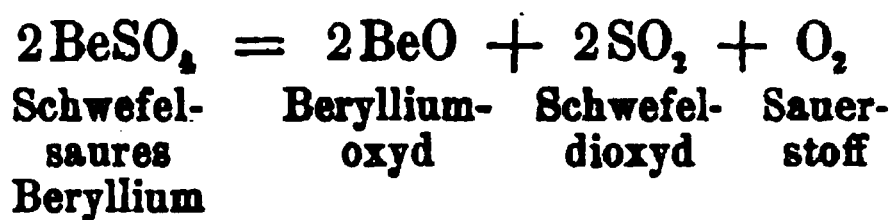
<sup>2)</sup> „ die Erkl. 1086—1088.

<sup>3)</sup> „ Erkl. 1089.

Berylliumsalze der Arsen-, Antimon- und Borsäuren sind nicht dargestellt. Berylliumsilikat ist künstlich gleichfalls nicht bereitet, wiewohl als Mineral das orthokieselsaure Beryllium (Phenakit =  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ ) existiert.

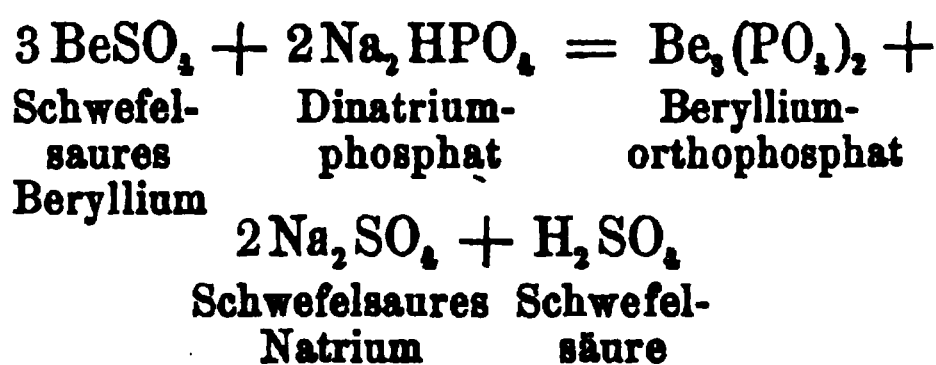
**Erkl. 1090.** Das Beryllium und seine Verbindungen sind in ihrem chemischen Verhalten dem Aluminium bzw. dessen Verbindungen sehr ähnlich, aber gleichzeitig auch dem Magnesium und den Magnesiumverbindungen. Wenn das Beryllium wegen seiner Zweiwertigkeit, wegen des zwischen seinen Salzen und denen des Magnesiums vorhandenen Isomorphismus von vielen Chemikern auch mit letzterem Element in eine Gruppe gestellt wird, so tritt doch andererseits in der Löslichkeit des metallischen Berylliums in Alkalilaugen, in der Beständigkeit desselben gegen Salpetersäure, in der Schwerlöslichkeit des (dem Alaun entsprechenden) Berylliumkaliumsulfats u. s. w. die nahe Verwandtschaft dieses Metalls zum Aluminium noch deutlicher zu Tage.

zersetzt sich schon beim schwachen Glühen, indem gemäss der Gleichung:



unter Freiwerden von Schwefeldioxyd und Sauerstoff Berylliumoxyd gebildet wird.

7). Das neutrale orthophosphorsaure Beryllium<sup>1)</sup> oder Berylliumorthophosphat =  $\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2$  bildet sich beim Vermischen von Beryllsalzlösungen mit Dinatriumphosphatlösung gemäss der Gleichung:



Es wird als amorpher weisser Niederschlag ausgeschieden, welcher sich in viel Wasser löst, im übrigen aber nicht weiter untersucht ist.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1090.

### III. Ueber das Zirkonium.

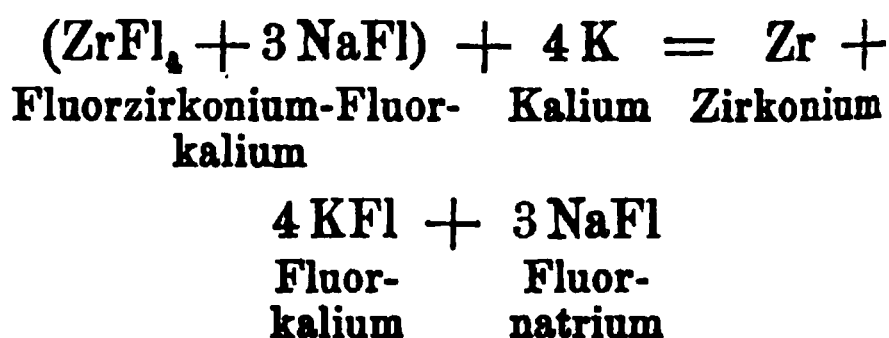
Symbol = Zr. Atomgewicht = 90,5. Vierwertig.

**Frage 244.** Was ist über das metallische Zirkonium hinsichtlich seiner Gewinnung und Eigenschaften zu bemerken?

**Erkl. 1091.** Das Zirkonium gehört zu den selteneren Elementen. Im freien Zustande ist es bisher nicht aufgefunden. Es bildet einen Bestandteil verschiedener, in der Natur nicht besonders häufig vorkommender Mineralien. Unter letzteren besitzt besondere Wichtigkeit der Zirkon ( $\text{ZrSiO}_4$ ), welcher namentlich auf Ceylon gefunden wird. Derselbe bildet das Ausgangsmaterial für die Darstellung des metallischen Zirkoniums und seiner Verbindungen. *Klaproth* hat im Jahr 1789 zuerst erkannt, dass in dem genannten Mineral eine bis dahin unbekannte Erde — nach jetziger Bezeichnungsweise „Oxyd“ — enthalten sei, welche Zirkonerde genannt wurde und, wie spätere Untersuchungen zeigten,

**Antwort.** Das metallische Zirkonium (Zr) entsteht

1). in amorpher Form beim Glühen von wasserfreiem Fluorzirkonium-Fluorkalium mit metallischem Kalium gemäss der Gleichung:



2). in kristallisiertem Zustande durch Zusammenschmelzen desselben Fluordoppelsalzes ( $\text{ZrF}_4 + 3\text{NaF}$ ) mit

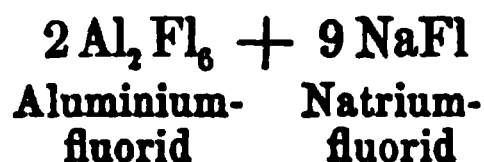
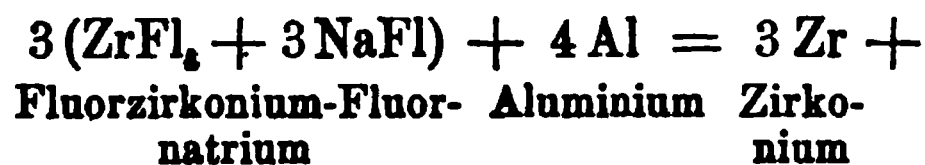
das Dioxyd ( $\text{ZrO}_2$ ) darstellt. Durch Glühen von Fluorzirkonium-Fluorkalium ( $\text{ZrFl}_2 + 3\text{KFl}$ ) mit metallischem Kalium hat *Wöhler* 1824 das dem Zirkon (neben Silicium) zu Grunde liegende Element zuerst dargestellt. Letzteres wurde dementsprechend als Zirkonium bezeichnet.

**Erkl. 1092.** Die Porosität des amorphen Zirkoniums ist eine sehr grosse. Wird es z. B. im luftverdünnten Raum schwach erhitzt und dadurch die an demselben haftende Luft entfernt, so vermag es, wenn es nach dem Erkalten der gewöhnlichen Luft ausgesetzt wird, diese so energisch aufzunehmen, dass infolge der raschen Anhäufung von Luftsauerstoff innerhalb seiner Poren fast augenblicklich Selbstentzündung eintritt, wobei es zu Zirkondioxyd verbrennt.

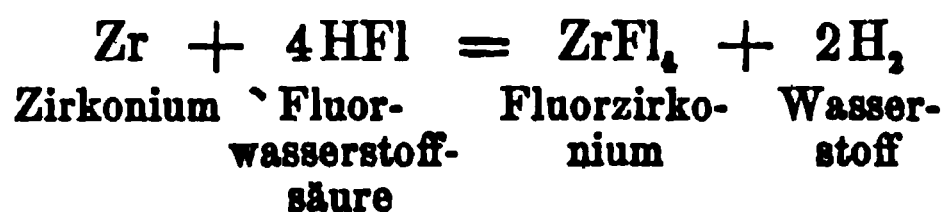
**Erkl. 1093.** Bei der Darstellung von kristallisiertem Zirkonium durch Glühen von Fluorzirkonium-Fluornatrium mit überschüssigem Aluminium wird das metallische, bei der Reaktion entstehende Zirkonium von dem Aluminium gelöst und beim Erkalten scheidet es sich im Aluminium in jenen charakteristischen zinnweissen Blättchen ab. Man behandelt die Schmelze nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure, welche ausser dem bei der Reaktion gebildeten Fluoraluminium und Fluornatrium auch das Aluminium löst, so dass kristallisiertes Zirkonium in fast reiner Form zurückbleibt.

**Erkl. 1094.** Das metallische Zirkonium besitzt in vielen Beziehungen grosse Aehnlichkeit mit dem Silicium<sup>1)</sup>. Wie letzteres ist es vierwertig, kommt amorph und kristallisiert vor, löst sich nur in Flusssäure u. s. w. Indessen bestehen doch gewisse Unterschiede zwischen beiden Elementen, so z. B. wird Silicium von Alkalilaugen gelöst, während Zirkonium erst beim Schmelzen mit den festen Alkalien in lösliche Form übergeführt wird; ferner löst sich Zirkonium bereits in verdünnter Fluorwasserstoffsäure sehr leicht auf, während Silicium nur von konzentrierter gelöst wird u. s. w.

überschüssigem metallischem Aluminium im Kohlentiegel bei einer Temperatur von über  $1000^\circ$  (Temperatur des schmelzenden Kupfers) im Sinne der folgenden Gleichung:



Das Zirkonium<sup>4)</sup> kommt amorph und kristallisiert vor. In ersterer Form bildet es ein russähnliches, sehr poröses<sup>2)</sup> schwarzes Pulver, welches durch Druck (z. B. durch Reiben mit einem Pistill) graphitartigen Glanz annimmt und an der Luft leicht zu Zirkondioxyd ( $\text{ZrO}_2$ ) verbrennt. Von den gewöhnlichen Säuren wird es nicht angegriffen, nur von Fluorwasserstoffsäure wird es unter Wasserstoffentwicklung zu Fluorzirkonium gelöst entsprechend der Gleichung:



Die kristallisierte<sup>3)</sup> Modifikation stellt zinnweisse, stark glänzende, spröde Blättchen dar, welche das spezifische Gewicht 4,15 und bedeutende Härte besitzen. An der Luft ist dasselbe sehr beständig, indem es sich selbst bei Weissglut nur oberflächlich oxydiert und erst im Knallgasgebläse langsam verbrannt werden kann (unter Bildung von Zirkondioxyd  $= \text{ZrO}_2$ ). Wie das amorphe Produkt wird es nur von Flusssäure gelöst, durch welche es gleichfalls in Fluorzirkonium verwandelt wird. Sowohl in kristallisierter als auch in amorpher Form besitzt das Zirkoniummetall die Eigenschaft, beim Schmelzen mit Alkalien sich zu oxydieren. Das Zirkonium gleicht in seinem physikalischen und chemischen Verhalten mehr dem Silicium<sup>4)</sup> als dem Aluminium.

<sup>1)</sup> Siehe Antwort auf Frage 230 Bd. I.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1091.

<sup>2)</sup> „ „ 1092.

<sup>3)</sup> „ „ 1093.

<sup>4)</sup> „ „ 1094.

## 104). Ueber die Verbindungen des Zirkoniums.

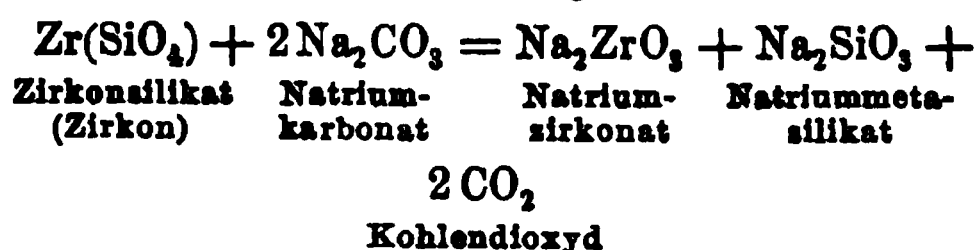
**Frage 245.** Was ist von den wichtigeren Verbindungen des Zirkoniums anzuführen?

**Erkl. 1095.** Auch die Verbindungen des Zirkoniums zeigen grosse Analogie mit denen des Siliciums; unter anderem entspricht das Zirkoniumdioxyd ( $\text{ZrO}_2$ ) dem Siliciumdioxyd ( $\text{SiO}_2$ ). Die Chlor-, Brom- und Fluorverbindungen der beiden Elemente besitzen ausser in ihrer Zusammensetzung auch im chemischen Verhalten manche Aehnlichkeit u. s. w.

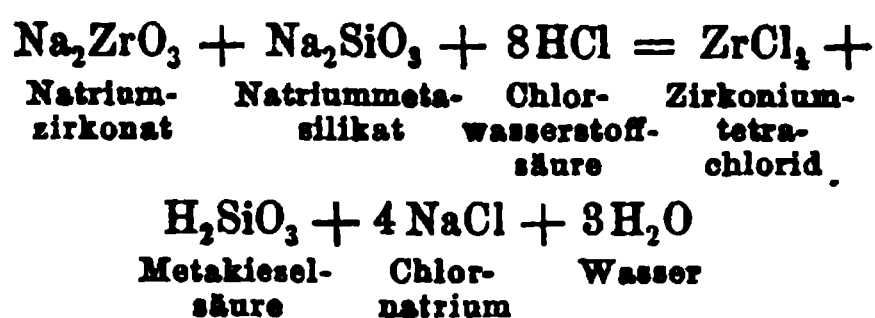
**Erkl. 1096.** Ueber die Entdeckung des Zirkondioxyds, der Zirkonerde, vgl. Erkl. 1090.

**Erkl. 1097.** Das Zirkoniumhydroxyd ist diejenige Verbindung, welche bei der Verarbeitung des natürlichen Zirkons stets an letzter Stelle erhalten wird.

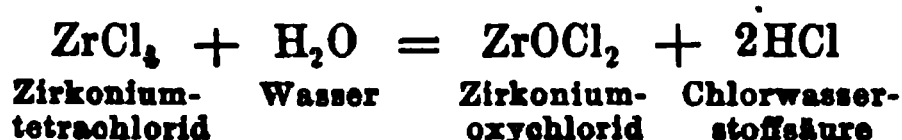
Die Zersetzung des Zirkons kann in der Weise ausgeführt werden, dass man das sorgfältig pulverisierte Mineral mit kohlensaurem Natrium (wasserfreier Soda) zusammenschmilzt. Entsprechend der Gleichung:



bildet sich hierbei unter Entweichen von Kohlendioxyd ein Gemenge von Natriumzirkonat und metakieselsaurem Natrium. Durch Behandeln der Schmelze nach dem Erkalten mit Salzsäure werden diese beiden Salze unter gleichzeitiger Bildung von Chlornatrium in Zirkoniumtetrachlorid und Kieselsäure (gelatinöse) zersetzt, wie es sich durch die folgende Gleichung ausdrücken lässt:



Beim Eindampfen der so erhaltenen Lösung wird die Kieselsäure unlöslich und das Zirkoniumchlorid durch die Einwirkung des Wassers gemäss der Gleichung:

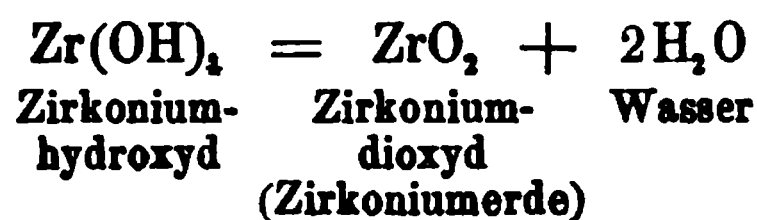


in Zirkoniumoxychlorid verwandelt. Dieses und das Chlornatrium gehen bei der Behandlung des Eindampfungsprodukts mit Wasser in Lösung; durch Salmiakgeist wird nun das Zirkonium in Form seines schwerlöslichen Hydrats  $= \text{Zr}(\text{OH})_4$  abgeschieden:

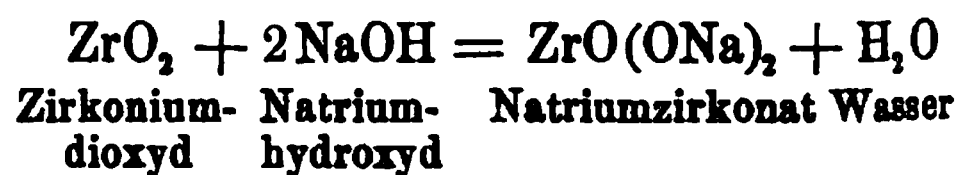
**Antwort.** Genauer untersucht sind folgende Zirkonverbindungen <sup>1)</sup>:

- a). Zirkoniumdioxyd . . . . . =  $\text{ZrO}_2$ ,
- b). Salpetersaures Zirkonium . . . . . =  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ ,
- c). Zirkoniumchlorid . . . . . =  $\text{ZrCl}_4$ ,
- d). Zirkoniumbromid . . . . . =  $\text{ZrBr}_4$ ,
- e). Zirkoniumfluorid . . . . . =  $\text{ZrF}_4$ ,
- f). Schwefelsaures Zirkonium . . . . . =  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ .

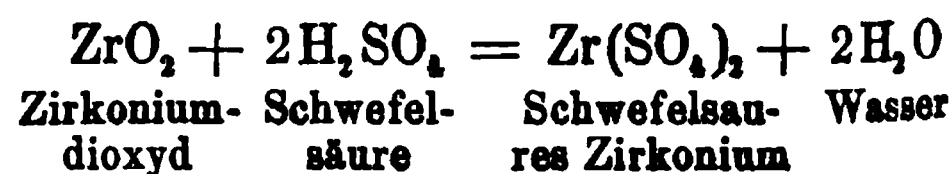
1). Das Zirkoniumdioxyd oder die Zirkonerde <sup>2)</sup> =  $\text{ZrO}_2$  wird durch Glühen von Zirkoniumhydroxyd <sup>3)</sup> erhalten gemäss der Gleichung:



Dasselbe bildet ein weisses, perlglanzendes, sehr hartes Pulver vom spezifischen Gewicht 5,5—5,7. Es ist in Wasser absolut unlöslich, auch in Alkalilaugen und verdünnten Säuren löst es sich nicht, nur durch Zusammenschmelzen mit Alkalien bzw. Alkalikarbonaten und durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure wird es in lösliche Form übergeführt. Beim Verschmelzen mit Alkalien geht es im Sinne der Gleichung:



in sog. Natriumzirkonat über, neben welchem Wasser entsteht, das bei der Schmelztemperatur verdampft. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es entsprechend der Gleichung:



in schwefelsaures Zirkonium übergeführt, welches in Wasser löslich ist.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1095.

<sup>2)</sup> „ „ 1096.

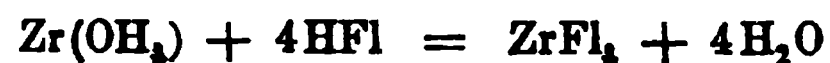
<sup>3)</sup> „ „ 1097.











Zirkonium- Fluorwasser- Zirkonium- Wasser  
tetrahydrat stoffsäure tetrafluorid

erhalten. Aus so gewonnenen konzentrierten Lösungen scheidet es sich in wasserhaltiger Form ( $\text{ZrFl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ ) aus.

**Erkl. 1103.** Die Zirkoniumdoppelfluoride werden am einfachsten in folgender Weise dargestellt:

Man löst frischgefälltes Zirkoniumtetrahydrat in verdünnter überschüssiger Flusssäure, wobei sich gemäss der Gleichung:

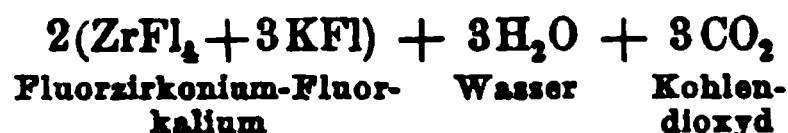


Zirkonium- Fluor- Zirkonfluor- Fluor- Wasser  
tetrahydrat wasserstoff- wasser- wasserstoff-  
säure stoffsäure säure

Zirkonfluorwasserstoffsäure bildet, und neutralisiert die so erhaltene Lösung mit dem entsprechenden kohlen sauren Salz. Nimmt man z. B. kohlen saures Kalium, so entsteht entsprechend der Gleichung:



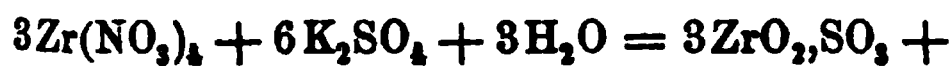
Zirkoniumfluor- Fluor- Kohlen-  
wasserstoff- wasserstoff- res Kalium  
säure säure



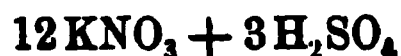
Fluorzirkonium-Fluor- Wasser Kohlen-  
kalium dioxyd

Fluorzirkonium-Fluorkalium.

**Erkl. 1104.** Wenn Lösungen von Zirkon- salzen mit schwefelsaurem Alkali vermischt werden, so bilden sich basische Salze von wechselnder Zusammensetzung. Auf Zusatz von schwefelsaurem Kali zu einer Lösung von salpeter- saurem Zirkonium entsteht nach der Gleichung:



Salpeter- Schwefel- Wasser Basisch-  
saures saures saures schwefelsaures  
Zirkonium Kalium Zirkonium



Salpetersau- Schwefel-  
res Kalium säure

In gleicher Weise entstehen stets nur basische kohlen saure Zirkoniumsalze, wenn man zu der Lösung eines Zirkoniumsalzes kohlen saures Alkali hinzusetzt. Aus Zirkoniumnitrat und Soda bildet sich in wässriger Lösung das basische Salz:  $3\text{ZrO}_2\text{CO}_2$  u. s. w.

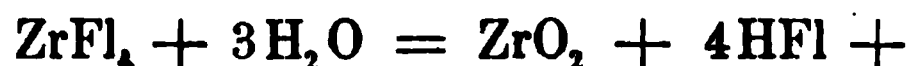
Auch die Salze der Phosphor-, Arsen- und Borsäuren sind — soweit sie bekannt sind — nur in basischer Form erhalten.

**Erkl. 1105.** Das kieselsaure Zirkonium, welches auf künstlichem Wege durch Glühen von Zirkonerde in Fluorsiliciumdampf gemäss der Gleichung:



Zirkonium- Silicium- Zirkonium- Zirkonium-  
dioxyd tetrafluorid silikat tetrafluorid

liche Kristallmasse dar. In Wasser und Säuren — ausser Flusssäure — ist es unlöslich, bei Weissglut lässt es sich un- zersetzt sublimieren. In Fluorwasserstoff- säure löst es sich auf, und beim Ein- dampfen einer solchen Lösung scheidet sich das Fluorid als wasserhaltiges Salz von der Zusammensetzung:  $\text{ZrFl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  aus. Dieses bildet kleine glänzende Pris- men, welche sich in Wasser unter teil- weiser Zersetzung auflösen und beim Glühen in Zirkoniumdioxyd (Zirkonerde) gemäss der Gleichung:



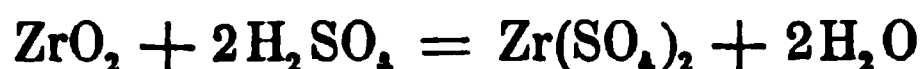
Zirkonium- Wasser Zirkonium- Fluor-  
tetrafluorid dioxyd wasserstoff-  
(Zirkonerde) säure



Wasser

zerfallen. Mit Alkali- und verschiedenen Metallfluoriden vermag es charakteristi- sche Doppelsalze<sup>1)</sup> zu bilden.

6). Das neutrale schwefelsaure Zirkonium<sup>2)</sup> oder Zirkoniumsulfat =  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  entsteht beim Behandeln von Zirkondioxyd mit konzentrierter Schwefel- säure, von welcher ersteres entsprechend der Gleichung:



Zirkonium- Schwefel- Schwefelsaures Wasser  
dioxyd säure Zirkonium

gelöst wird. Beim Eindampfen einer sol- chen schwefelsäurehaltigen Lösung schei- det es sich kristallisiert und zwar als wasserhaltiges Salz von der Zusammen- setzung:  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  aus.

Dasselbe ist in Wasser, besonders in heissem, löslich und wird beim Glühen unter Abspaltung von Schwefelsäure- anhydrid im Sinne der Gleichung:



Schwefelsaures Zirkonium- Schwefel-  
Zirkonium dioxyd trioxyd  
(Zirkonerde)

in Zirkoniumdioxyd (Zirkonerde) zurück- verwandelt.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1103.

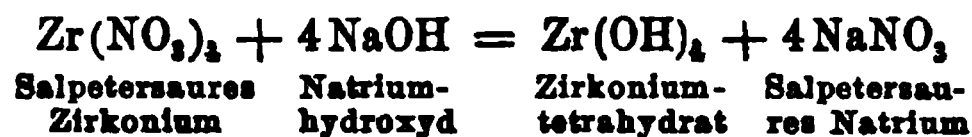
<sup>2)</sup> „ „ 1104.

neben (flüchtigem) Tetrafluorid entsteht, ist insofern wichtig, weil es kristallisiert die natürlich vorkommenden Zirkone bildet. Man kann letztere auch als aus einem Gemenge von Zirkondioxyd (Zirkonerde) und Siliciumdioxyd (Kiesel-erde) bestehend auffassen ( $\text{ZrSiO}_4 = \text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2$ ), für welche dann Isomorphismus anzunehmen ist. Eine Abart der Zirkone bilden die als Edelsteine vielfach benutzten sog. Hyazinthen.

**Erkl. 1106.** Von allgemeinen, für alle löslichen Zirkonsalze geltenden Reaktionen seien die folgenden erwähnt:

- 1). Kali-, Natronlauge und Salmiakgeist (auch Schwefelammonium) fällen aus allen Zirkonsalzlösungen unlösliches Zirkoniumtetrahydrat;
- 2). Kohlensäure, sowohl neutrale als einfach-saure, scheidet schwerlösliches basisch-kohlensaures Zirkonium ( $3\text{ZrO}_2, \text{CO}_2$ ) ab.

Lösliche Aluminium- und Beryllsalze zeigen die gleichen Umsetzungen, aber das nach 1) (z. B. mittelst Natriumhydroxyd aus Zirkoniumnitrat) gemäss der Gleichung:



entstehende Zirkoniumtetrahydrat ist in überschüssigem Natron unlöslich, während Aluminiumhydroxyd (Thonerdehydrat) und Berylliumhydroxyd davon leicht gelöst werden.

#### IV. Ueber das Scandium.

Symbol = Sc. Atomgewicht = 44. Dreiwertig.

**Anmerkung.** Im ersten Bande ist vom Scandium das Atomgewicht irrtümlich = 45 statt = 44 und die Wertigkeit = Vier- statt Dreiwertig angegeben.

#### 105). Ueber die Verbindungen des Scandiums.

**Frage 246.** Was ist über das Scandium und seine Verbindungen bemerkenswert?

**Erkl. 1107.** Der Name „Scandium“ ist auf das Vorkommen dieses Metalls in gewissen Mineralien zurückzuführen, welche fast ausschliesslich in Scandinavien gefunden werden. Das Element selbst ist erst 1879 gleichzeitig von Nilson und von Cleve entdeckt. Neben Yttrium, Erbium, Terbium, Ytterbium, Cer, Lanthan und Didym bildet es einen Bestandteil verschiedener, sehr seltener Mineralien, wie Euxenit, Gadolinit, Orthit, Thorit u. s. w., die bislang nur in Schweden und Grönland aufgefunden worden sind. Im Jahre 1794 wurde von Gadolin in einem nach der Fundstätte: Ytterby in Schweden als „Ytterbit“ bezeichneten schwarzen Mineral eine bis dahin unbekannte, dem Aluminiumoxyd ähnliche Erde entdeckt, welche derselbe Ytter-

**Antwort.** Das Scandium<sup>1)</sup>, welches sich in einigen selteneren Mineralien (Euxenit, Gadolinit u. s. w.) findet, ist in freiem Zustande noch nicht dargestellt.

Von den Verbindungen des Scandiums sind die folgenden wichtig:

- a). Scandiumoxyd . . . =  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,
- b). Salpetersaures Scandium . . . . . =  $\text{Sc}_2(\text{NO}_3)_6$ ,
- c). Schwefelsaures Scandium . . . . . =  $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ .

1). Das Scandiumoxyd oder die Scandinerde =  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  entsteht beim Glühen

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1107.

erde nannte. Zahlreiche Chemiker haben jenen Ytterbit, für welchen allmählich der Name Gadolinit in ausschliesslichen Gebrauch kam, eingehend analytisch untersucht, nach Ueberwindung grosser Schwierigkeiten neben den Hauptbestandteilen: Siliciumdioxyd, Thonerde, Eisenoxyd und jener Yttererde darin eine grosse Zahl anderer neuer Elemente nachgewiesen und die Trennung dieser kennen gelehrt.

Die im Gadolinit (Ytterbit) und anderen gleichfalls sehr seltenen Mineralien vorkommenden neuen Elemente lassen sich nach ihrem chemischen Verhalten in zwei Gruppen sondern:

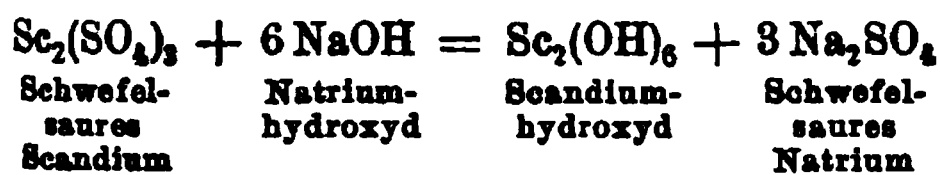
- a). Metalle der Gadoliniterde: Scandium, Yttrium, Erbium, Terbium, Ytterbium;
- b). Metalle der Ceriterde: Cer, Lanthan, Didym.

Die Trennung dieser beiden Reihen beruht darauf, dass die Metalle der Gadoliniterde Kaliumdoppelsulfate (Alaune) bilden, welche in Kaliumsulfatlösung (mit geringen Ausnahmen) löslich, während die von den Metallen der Ceriterde darin unlöslich sind. Die einzelnen Elemente selbst lassen sich in der Weise trennen, dass man deren salpetersauren Salze, welche wesentlich verschiedene Zersetzbarkeit besitzen, vorsichtig erhitzt.

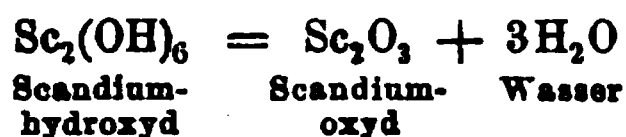
Um die Seltenheit des Scandiums darzuthun, sei erwähnt, dass *Clerc* aus 4 Kilo Gadolinit nur 0,8 Gramm Scandiumoxyd erhalten konnte.

Durch sorgfältig ausgeführte Analysen des Scandiumsulfats wurde das Atomgewicht des Scandiums = 44 bestimmt.

**Erkl. 1108.** Das Scandiumoxyd ist auch aus dem Hydrat =  $\text{Sc}_2(\text{OH})_6$  darzustellen. Dieses scheidet sich als gelatinöse Masse auf Zusatz von Alkalien zu wässrigen Lösungen der Scandiumsalze, z. B. aus Scandiumsulfatlösung mittelst Natronlauge, gemäss der Gleichung aus:

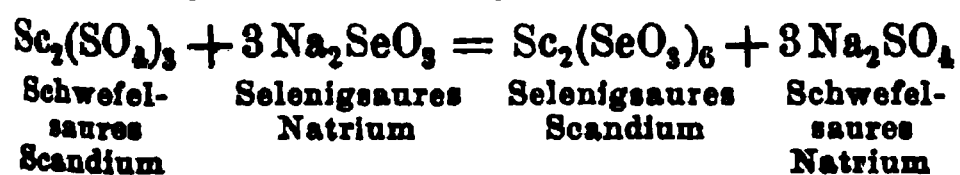


In Wasser und Alkalien ist dasselbe unlöslich, beim Glühen geht es entsprechend der Gleichung:

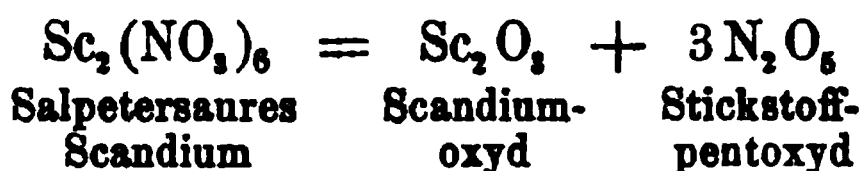
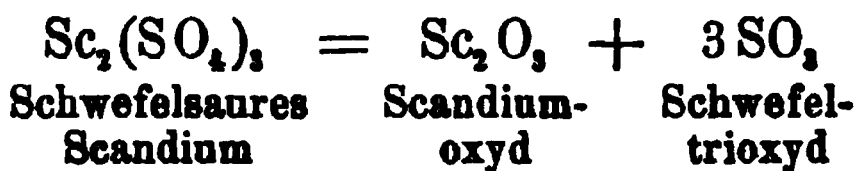


in Scandiumoxyd (Scandinerde) über.

**Erkl. 1109.** Auch das selenigsaure Scandium ist bekannt. Dasselbe scheidet sich (infolge seiner Unlöslichkeit in Wasser) beim Vermischen neutraler Scandiumsulfatlösungen mit der erforderlichen Menge einer Lösung von selenigsaurem Natrium direkt aus. Seine Bildung ist durch folgende Gleichung auszudrücken:

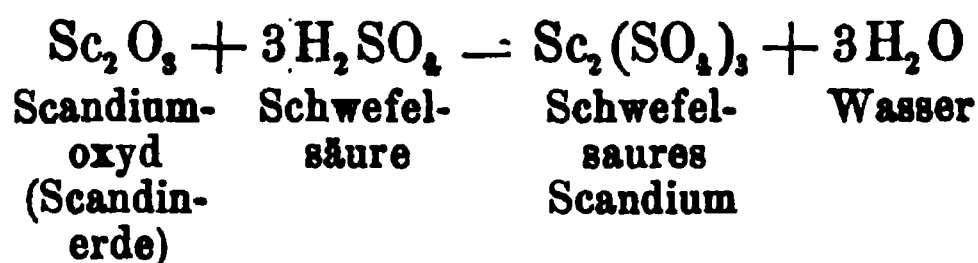


des schwefelsauren und salpetersauren Scandiums. Beide Salze werden gemäss den Gleichungen:



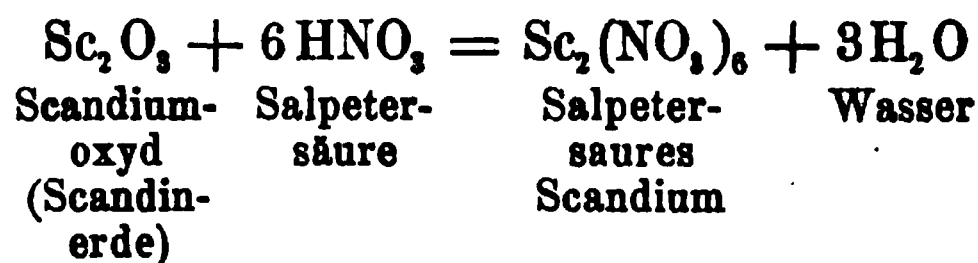
unter Abgabe von Schwefelsäureanhydrid bzw. Salpetersäureanhydrid in Scandiumoxyd übergeführt.

Dasselbe <sup>1)</sup> bildet ein weisses lockeres, unschmelzbares Pulver vom spezifischen Gewicht 3,864 und ist in Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure beim Erwärmen leicht löslich, indem es in die betreffenden Salze verwandelt wird; von Schwefelsäure z. B. wird es entsprechend der Gleichung:



als Scandiumsulfat gelöst.

2). Das salpetersaure Scandium oder Scandiumnitrat =  $\text{Sc}_2(\text{NO}_3)_6$  wird durch Auflösen des Oxyds in Salpetersäure und Verdampfen der so entstehenden Lösung dargestellt. Seine Bildung entspricht der Gleichung:



Aus konzentrierten Lösungen scheidet es sich in sternförmig angeordneten säulenförmigen Kristallen aus, welche in Wasser, besonders heissem, löslich sind, beim Erhitzen zunächst schmelzen und dann wieder erstarren, indem sich ein basisches Nitrat von unbekannter Zusammensetzung bildet. Bei höherer Temperatur findet vollständige Umsetzung zu Scandiumoxyd statt.

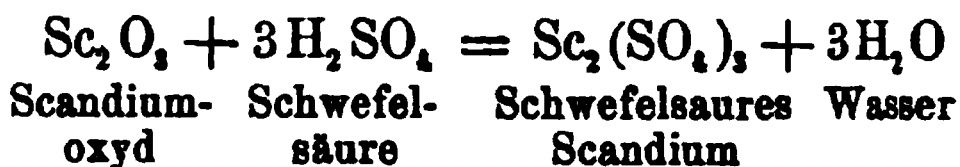
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1108.

Der unlösliche amorphe Niederschlag besitzt die Zusammensetzung:  $\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

**Erkl. 1110.** Das Scandiumkaliumsulfat =  $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{K}_2\text{SO}_4$  bildet sich auf Zusatz von gesättigter Kaliumsulfatlösung zu einer wässrigen Auflösung von neutralem Scandiumsulfat und kristallisiert nach einiger Zeit in meist zu Warzen vereinigten säulenförmigen Kristallen aus, welche an der Luft sehr beständig sind (selbst beim Erhitzen auf  $100^\circ$ ), sich in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem lösen und in gesättigter Kaliumsulfatlösung unlöslich sind.

**Erkl. 1111.** Zu erwähnen ist ferner das schwerlösliche oxalsaure Scandium, welches aus neutralen Sulfatlösungen auf Zusatz von Oxalsäure abgeschieden wird, in Nadeln oder Prismen kristallisiert und folgende Zusammensetzung hat:  $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Dieses Salz ist deshalb von Interesse, weil es wie die gleichfalls schwer- oder unlöslichen Oxalate der Gadolinit-erdmetallen zur Trennung des Scandiums von anderen Elementen dienen kann.

3). Das schwefelsaure Scandium<sup>1)</sup> oder Scandiumsulfat =  $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ , welches durch Auflösen des Oxyds in starker Schwefelsäure und Eindampfen bis zur Trockene gemäss der Gleichung:



in wasserfreier Form erhalten wird, stellt eine weisse Masse vom spezifischen Gewicht 2,579 dar, die sich in heissem Wasser leicht auflöst. Aus konzentrierter wässriger Lösung scheidet sich das wasserhaltige Salz =  $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  aus. Dasselbe kristallisiert in Prismen, ist in Wasser sehr leicht löslich, an der Luft beständig und verwandelt sich bei  $100^\circ$  unter Verlust von 4 Molekulan Kristallwasser in das wasserärmere Salz:  $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1109—1111.

## V. Ueber das Yttrium.

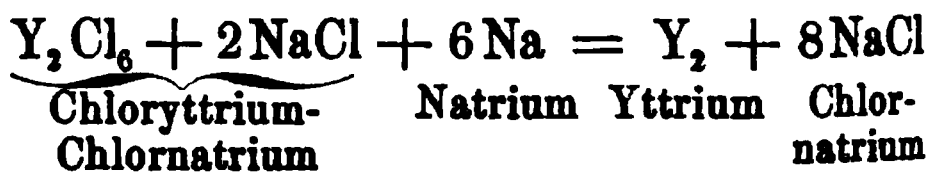
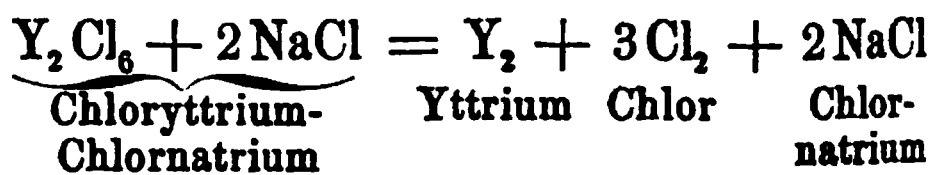
Symbol = Y. Atomgewicht = 90. Vierwertig.

**Frage 247.** Was ist über das Yttrium anzuführen?

**Erkl. 1112.** Ueber das Vorkommen und die Entdeckung des Yttriums vgl. Erkl. 1107. Die Menge, bis zu welcher das Yttrium im Gadolinit enthalten ist, beträgt gegen 35 %.

**Erkl. 1113.** Das Atomgewicht des Yttriums ist aus dem schwefelsauren und oxalsauren Salz ermittelt.

**Antwort.** Das metallische Yttrium<sup>1)</sup> wurde in reinem Zustande durch Elektrolyse des geschmolzenen Chloryttrium-Chlornatriums und durch Einwirkung von Natrium auf letztgenanntes Doppelsalz dargestellt. Die hierbei stattfindenden Umsetzungen entsprechen den Gleichungen:



d. h. durch den elektrischen Strom wird das Yttriumchlorid in seine Bestandteile: Yttrium und Chlorgas zerlegt, durch Natriummetall unter Abscheidung von metallischem Yttrium reduziert.

Es bildet ein schwarzgraues Pulver,

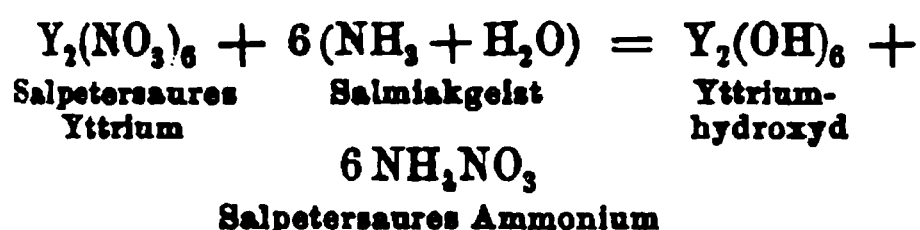
<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1112 und 1113.

welches an der Luft erhitzt mit lebhaftem Glanz zu Oxyd verbrennt. Auf Wasser wirkt es bei gewöhnlicher Temperatur nur mässig, bei Siedehitze schneller ein, indem es unter Freiwerden von Wasserstoff sich in Oxyd verwandelt. In verdünnten Säuren ist es leicht löslich; durch dieselben wird es in die betreffenden Salze übergeführt.

## 106). Ueber die Verbindungen des Yttriums.

**Frage 248.** Welche Yttriumverbindungen sind erwähnenswert?

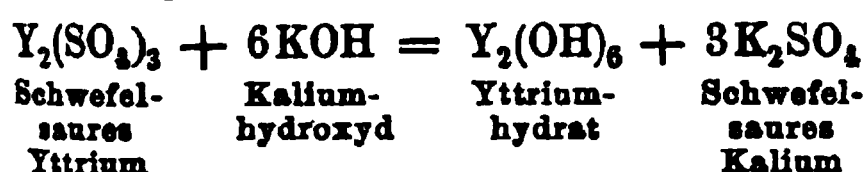
**Erkl. 1114.** Auch ein Yttriumhydroxyd  $= Y_2(OH)_6$  ist bekannt. Ganz allgemein entsteht dasselbe beim Vermischen von Yttriumsalzlösungen mit Salmiakgeist oder Alkalilauge, aus salpetersaurem Yttrium z. B. entsprechend der Gleichung:



Es bildet frisch gefällt eine farblose Gallerte, welche im trockenen Zustande noch 3 Moleküle Wasser enthält  $= Y_2(OH)_6 + 3H_2O$ . In Wasser ist es unlöslich, in verdünnten Säuren beim Erwärmen leicht löslich, in Alkalien unlöslich. Durch Einwirkung von Wasser auf die Yttererde (Yttriumoxyd) lässt es sich nicht gewinnen. Das Yttriumhydrat besitzt stark basische Eigenschaften; beim Liegen an der Luft nimmt es Kohlendioxyd auf unter Bildung von Yttriumkarbonat. Säuren vermag es zu neutralisieren und aus Ammoniumsalzen — ähnlich dem Calciumoxyd — das Ammoniak auszutreiben.

**Erkl. 1115.** Die Lösungen der Yttriumsalze sind farblos und besitzen süssen adstringierenden Geschmack. Zu ihrem Nachweise dienen folgende für alle lösliche Yttriumsalze geltenden Reaktionen.

1). Durch Kali, Natron und Salmiakgeist wird weisses, in Alkalien unlösliches Hydrat abgeschieden:

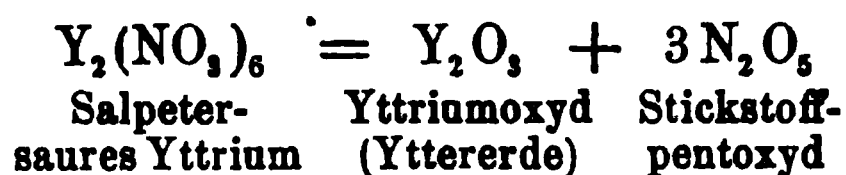


2). Neutrales und einfachsaures kohlen-saures Alkali fällen kohlen-saures, im Ueberschuss des als Reagens benutzten Karbonats lösliches Yttriumkarbonat entsprechend den Gleichungen:

**Antwort.** Von den Verbindungen<sup>1)</sup> des Yttriums besitzen die folgenden besondere Wichtigkeit:

- a). Yttriumoxyd  $= Y_2O_3$ ,
- b). Salpetersaures Yttrium  $= Y_2(NO_3)_6$ ,
- c). Kohlensaures „  $= Y_2(CO_3)_3$ ,
- d). Yttriumchlorid  $= Y_2Cl_6$ ,
- e). Yttriumbromid  $= Y_2Br_6$ ,
- f). Yttriumjodid  $= Y_2J_6$ ,
- g). Yttriumfluorid  $= Y_2F_6$ ,
- h). Schwefelsaures Yttrium  $= Y_2(SO_4)_3$ ,
- i). Orthophosphorsaures Yttrium . . . .  $= Y_2(PO_4)_2$ .

1). Das Yttriumoxyd  $= Y_2O_3$ , welches auch Yttererde oder Yttria genannt wird, hinterbleibt beim Glühen von Yttriumnitrat, Yttriumkarbonat u. s. w. Ersteres Salz zerfällt bei Glühhitze gemäss der Gleichung:



unter Abgabe von Stickstoffpentoxyd resp. Stickoxyd und Sauerstoff glatt in Oxyd.

Dasselbe bildet eine schwere weisse, pulverförmige Masse vom spezifischen Gewicht 5,05, ist unschmelzbar, nicht flüchtig und strahlt beim Glühen rein weisses Licht aus. Von verdünnten Säuren wird es gelöst und in die betreffenden Salze übergeführt.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1114.



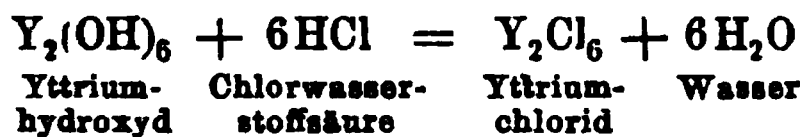




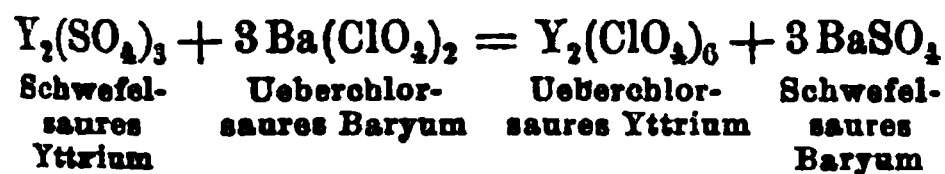
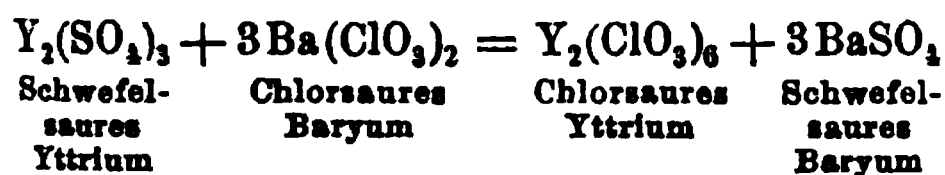
diese Lösungen einige Zeit stehen lässt. Von den so gewonnenen Doppelsalzen bildet das Yttriumnatriumkarbonat lange glänzende Nadeln von der Zusammensetzung:  $Y_2(CO_3)_3 + Na_2CO_3 + 4H_2O$ ; das Yttriumammoniumkarbonat stellt eine kristallinische Masse dar, welche die Zusammensetzung:  $Y_2(CO_3)_3 + (NH_4)_2CO_3 + 2H_2O$  besitzt.

**Erkl. 1119.** Das dem kohlensauren Yttrium  $= Y_2(CO_3)_3 + 3H_2O$  analoge Oxalsäuresalz von der Zusammensetzung:  $Y_2(C_2O_4)_3 + 3H_2O$  scheidet sich auf Zusatz von Oxalsäure zu den Lösungen saurer Yttriumsalze als pulverförmige Masse aus, die nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  obige Zusammensetzung besitzt.

**Erkl. 1120.** Auch durch Auflösen von Yttriumhydroxyd in Salzsäure und Eindampfen der so entstandenen wässerigen Auflösung von Chloryttrium lässt sich letzteres als wasserhaltige Verbindung erhalten entsprechend der Gleichung:



**Erkl. 1121.** Chlorsaures und überchlorsaures Yttrium sind im Sinne der Gleichungen:



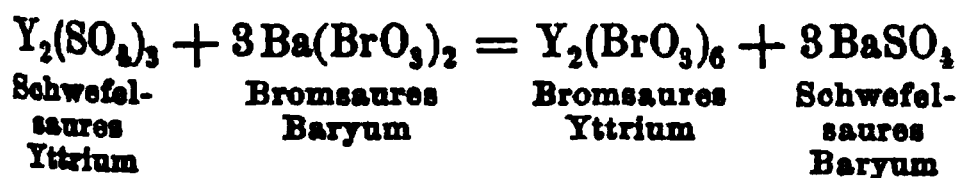
durch Wechselzersetzung zwischen Yttriumsulfat und Baryumchlorat resp. -perchlorat erhalten worden. Beide Salze kristallisieren mit 16 Molekulan Wasser.

**Erkl. 1122.** Doppelsalze des Yttriumchlorids mit Haloidsalzen der Alkalien werden in einfacher Weise folgendermassen dargestellt:

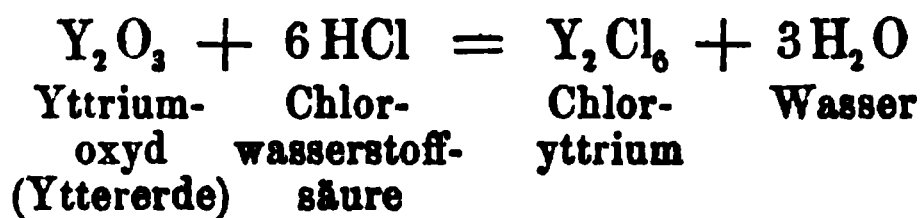
Man löst Yttriumoxyd (Ytterde) oder Yttriumhydroxyd in Chlorwasserstoffsäure und verdampft die so erhaltene Chloryttriumlösung unter Eintragen von Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorammonium u. s. w.

Auch ein Quecksilberdoppelsalz von der Formel:  $Y_2Cl_6 + 6HgCl_2 + 18H_2O$  ist durch Vermischen von Yttriumchloridlösung mit Quecksilberchloridlösung erhalten worden.

**Erkl. 1123.** Bromsaures Yttrium, welches durch doppelte Umsetzung zwischen Yttriumsulfat und bromsaurem Baryum in wässriger Lösung entsprechend der Gleichung:



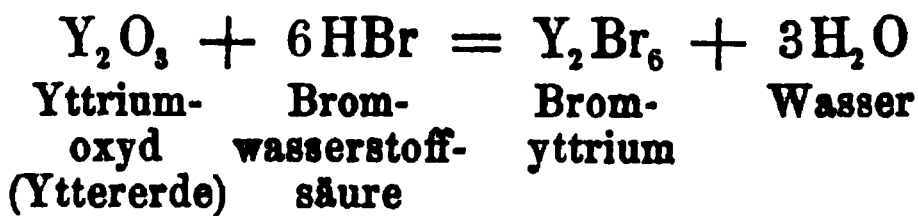
Wasserhaltig lässt es sich unter anderem durch Auflösen von Yttererde in Chlorwasserstoffsäure, Verdampfen der gemäss der Gleichung:



Chloryttrium enthaltenden Lösung zur Trockne und Umkristallisieren des Rückstands aus Alkohol darstellen.

In wasserfreier Form bildet es <sup>1)</sup> eine kristallinische, hygroskopische, nicht flüchtige Masse, während das wasserhaltige Salz ( $Y_2Cl_6 + 12H_2O$ ) in grossen, farblosen Prismen oder Tafeln kristallisiert. In Wasser und Alkohol sind beide löslich. Mit verschiedenen Haloidsalzen bildet es charakteristische Doppelverbindungen <sup>2)</sup>.

5). Das Bromyttrium oder Yttriumbromid  $= Y_2Br_6$  wird am einfachsten durch Auflösen von Yttererde in Bromwasserstoffsäure dargestellt:



Aus konzentrierten wässrigen Lösungen scheidet es <sup>3)</sup> sich in wasserhaltigen Würfeln oder Nadeln aus, welche die folgende Zusammensetzung besitzen:  $Y_2Br_6 + 18H_2O$ . Wie das Chlorid ist es in Wasser und Alkohol leicht löslich.

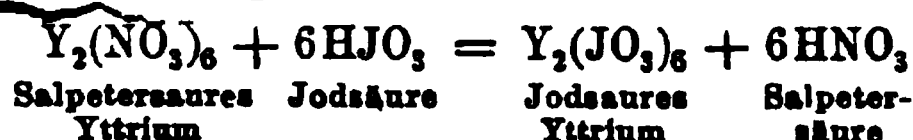
6). Das Jodyttrium <sup>4)</sup> oder Yttriumjodid  $= Y_2J_6$ , in analoger Weise wie das Bromid bereitet, bildet in Wasser und Weingeist lösliche, zerfliessliche oktaedrische oder würfelförmige Kristalle.

7). Das Fluoryttrium <sup>5)</sup> oder Yttriumfluorid  $= Y_2F_6$  bildet sich durch doppelte Umsetzung zwischen Yttriumsalzen und Fluoralkalien in wässriger Lösung, z. B. aus Yttriumnitrat und Natriumfluorid, gemäss der Gleichung:

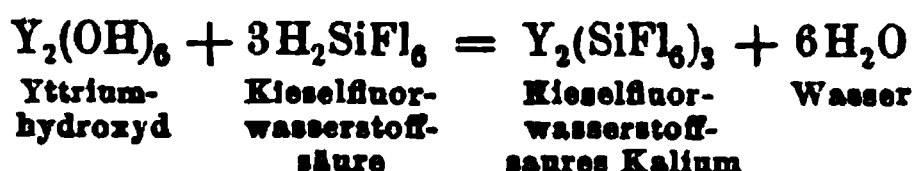
- <sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1121.  
<sup>2)</sup> " " 1122.  
<sup>3)</sup> " " 1123.  
<sup>4)</sup> " " 1124.  
<sup>5)</sup> " " 1125.

dargestellt ist, kristallisiert in feinen Nadeln von der Zusammensetzung:  $Y_2(BrO_3)_6 + 18H_2O$ .

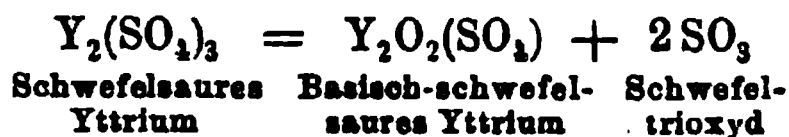
**Erkl. 1124.** Das Yttriumsalz der Jodsäure  $= Y_2(JO_3)_6$  fällt direkt aus, wenn eine wässrige Auflösung von salpetersaurem Yttrium mit Jodsäure versetzt wird. Seine Bildung entspricht der Gleichung:



**Erkl. 1125.** Kieselfluorwasserstoffsäures Yttrium  $= Y_2(SiFl_6)_3$  scheidet sich aus einer mittelst Yttriumhydroxyd neutralisierten Lösung von Kieselfluorwasserstoffsäure beim langsamen Eindampfen im Exsikkator über Schwefelsäure in nadeligen Kristallen aus. Seine Bildung entspricht folgender Gleichung:



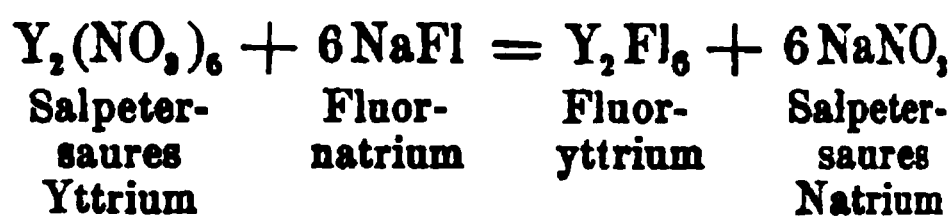
**Erkl. 1126.** Wasserfreies neutrales schwefelsaures Yttrium erleidet beim Erhitzen zunächst eine der Gleichung:



entsprechende Zersetzung, indem unter Verlust von 2 Molekulan Schwefeltrioxyd das basische Salz  $= Y_2O_2(SO_4)$  entsteht, welches analoge Zusammensetzung wie das basisch-schwefelsaure Aluminium  $= Al_2O_2(SO_4)$  besitzt.

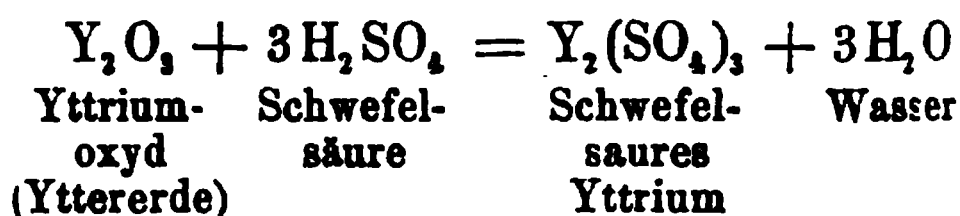
**Erkl. 1127.** Die Doppelsulfate des Yttriums, wie Yttriumkaliumsulfat  $= Y_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4$ , Yttriumnatriumsulfat  $= Y_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4$ , Yttriumammoniumsulfat  $= Y_2(SO_4)_3 + 2(NH_4)_2SO_4$  lassen sich entweder durch Eindampfen der wässrigen Lösungen von Yttriumsulfat und den entsprechenden Alkalisulfatmengen oder durch Zusammenschmelzen der betreffenden beiden Salze darstellen. Auf der Löslichkeit des Yttriumkaliumsulfats in wässriger Kaliumsulfatlösung beruht unter anderem eine Methode zur Trennung des Yttriums von den Metallen der Ceriterde, welche gleichfalls Doppelsulfate, aber in Kaliumsulfat unlösliche, liefern. Wichtig ist aber besonders, dass Kaliumsulfat in einer Auflösung von Yttriumsulfat keine Fällung hervorruft.

**Erkl. 1128.** Ausser dem neutralen orthophosphorsauren Yttrium, welches natürlich als Xenotim vorkommt, ist auch das einfachsaure orthophosphorsaure Yttrium  $= Y_2(HPO_4)_3$  bekannt. Dasselbe entsteht aus neutralen Yttriumsalzlösungen auf Zusatz von Dinatriumphosphatlösung entsprechend der Gleichung:

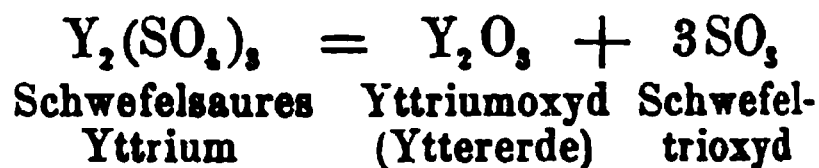


Hierbei scheidet es sich als amorpher, gelatinöser Niederschlag aus, welcher beim Erhitzen in ein weisses Pulver übergeht. In Wasser ist dasselbe schwer löslich.

8). Das schwefelsaure Yttrium oder Yttriumsulfat  $= Y_2(SO_4)_3$  entsteht, wenn Yttererde in Schwefelsäure gelöst und diese Lösung im Wasserbad vorsichtig verdampft wird. Das Sulfat, dessen Bildung der Gleichung entspricht:

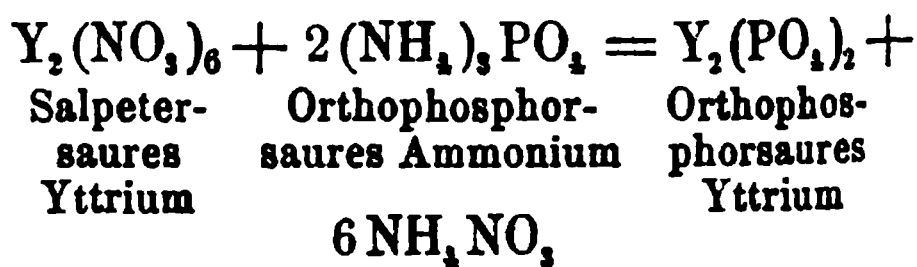


hinterbleibt dann als wasserhaltige Verbindung von der Formel:  $Y_2(SO_4)_3 + 8H_2O$  in farblosen, monoklinen Kristallen. Bei  $115^\circ$  verlieren dieselben ihr Wasser und gehen in wasserfreies Salz über. Dieses ist in Wasser sehr leicht, leichter als das wasserhaltige Produkt, löslich und zerfällt beim Glühen<sup>1)</sup> unter Entweichen von Schwefeltrioxyd in Yttererde entsprechend der Gleichung:



Mit verschiedenen Alkalisulfaten bildet das Yttriumsulfat charakteristische Doppelsalze<sup>2)</sup>.

9). Das neutrale orthophosphorsaure Yttrium oder Yttriumorthophosphat  $= Y_2(PO_4)_3$  ist unter anderem durch Wechselzersetzung zwischen salpetersaurem Yttrium und phosphorsaurem Ammonium im Sinne der folgenden Gleichung:



dargestellt worden. Es<sup>3)</sup> scheidet sich

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1126.


<sup>2)</sup> „ „ 1127.

<sup>3)</sup> „ „ 1128.

**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

Bemerkt sei hier nur:

- 1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.
- 2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.
- 3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.
- 4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem Abonnementspreise von 25 Pfg. pro Heft
- 5). Die Reihenfolge der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.
- 6). Das Werk enthält Alles, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.
- 7). Das Werk ist ein praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch für Lehrer und Examinatoren, das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch für Fachleute und Techniker jeder Art.
- 8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

 Das vollständige

## **Inhaltsverzeichnis** **der bis jetzt erschienenen Hefte**

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.



955. Heft.

Preis  
des Heftes  
**25 Pf.**

Chemie  
und chemische Technologie.  
Zweiter Band.  
Forts. v. Heft 954. — Seite 353—368.



Vollständig gelöste  
**Aufgaben-Sammlung**

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —  
mit  
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten  
erläutert durch

**viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,**  
aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Straassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen etc. etc

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.  
zum einzig richtigen und erfolgreichen  
Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung  
der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse  
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

**Chemie und chem. Technologie**

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Zweiter Band.

Fortsetzung von Heft 954. — Seite 353—368.

**Inhalt:**

Ueber das Erbium. — Ueber die Verbindungen des Erbiums. — Ueber das Terbium. — Ueber das Ytterbium. —  
Ueber das Thorium. — Ueber das Cerium.

Stuttgart 1891.

Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann  
durch jede Buchhandlung bezogen werden.

**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

# PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Hefen zu dem billigen Preise von 25  $\mathfrak{S}$  pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Hefen für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen, etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teiles der mathematischen Disziplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehabten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schul-Unterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

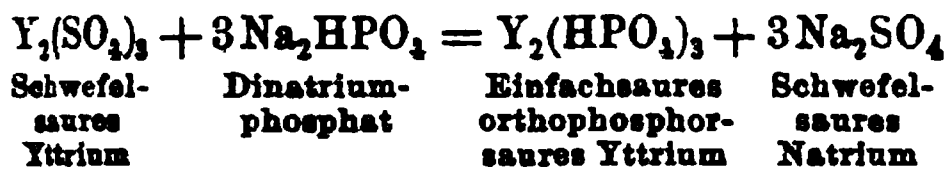
Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapitale lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

**Stuttgart.**

**Die Verlagshandlung.**

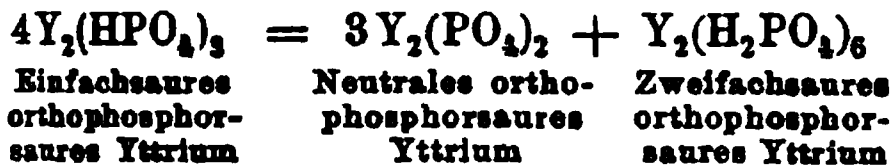




zunächst als gelatinöser, weisser Niederschlag aus, wird aber nach einiger Zeit kristallinisch <sup>1)</sup>).

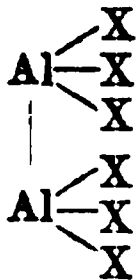
Es ist in Wasser schwer löslich und wird beim Kochen mit Wasser zerlegt, indem gemäss der Gleichung:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1129.



ein Gemisch von schwerlöslichem neutralem und leichtlöslichem zweifachsaurem Salz entsteht.

**Erkl. 1129.** Weil das Yttrium leichter in grösseren Mengen darstellbar ist, konnten seine Verbindungen auch eingehender untersucht werden. Aus diesem Grunde tritt die zwischen demselben und dem Aluminium bestehende Verwandtschaft auch schärfer zu Tage als beim Scandium, welches stets nur in geringen Mengen bei der Verarbeitung jener norwegischen Mineralien erhalten wird. Die Vierwertigkeit beider Elemente (Scandium und Yttrium) steht keineswegs im Gegensatz zu der gewöhnlich angenommenen Dreiwertigkeit des Aluminiums, da dieses in seinen Halogenverbindungen von der allgemeinen Formel:  $\text{Al}_2\text{X}_6 =$



gleichfalls als vierwertig betrachtet werden kann und auch von den meisten Chemikern als vierwertig aufgefasst wird. Die Trioxyde, Hydroxyde, Sulfate und Doppelsulfate der beiden Elemente: Scandium und Yttrium, ferner die Halogenverbindungen des letzteren gleichen völlig den betreffenden Verbindungen des Aluminiums. Dass kleinere Unterschiede, wie Löslichkeit des Thonerdehydrats in Alkalien gegenüber der Unlöslichkeit der Scandin- und Yttererde in Alkalien bestehen, kann bei der sonstigen Aehnlichkeit im Gesamtverhalten nicht allzusehr ins Gewicht fallen.

## VI. Ueber das Erbium.

Symbol = E. Atomgewicht = 166. Vierwertig.

**Frage 249.** Was ist über das metallische Erbium als wichtig hervorzuheben?

**Antwort.** Das metallische Erbium <sup>1)</sup> ist dargestellt:

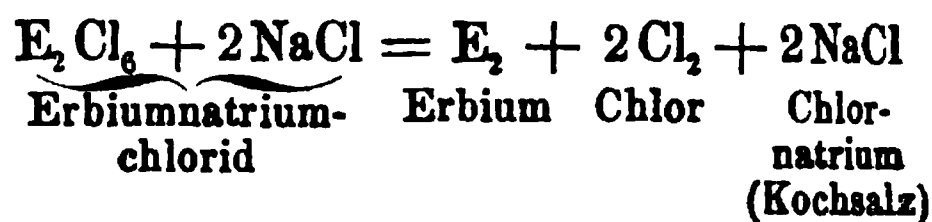
**Erkl. 1130.** Das Erbium findet sich hauptsächlich in den Mineralien: Gadolinit und im Euxenit. Ersterer enthält 3–10 %, letzterer etwa 3½ % Erbinerde. Zur Trennung des Erbiums von den anderen seltenen Metallen der

a). durch elektrolytische Zersetzung von Erbiumnatriumchlorid entsprechend der Gleichung:

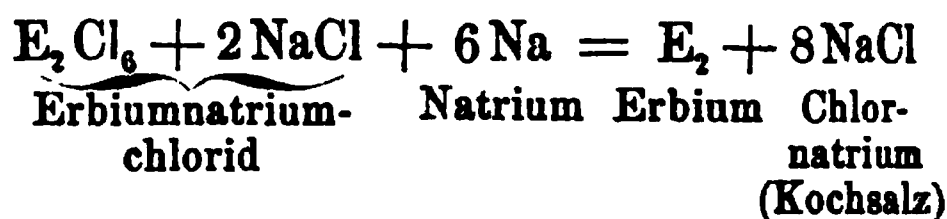
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1130.

Gadolinit- und Ceriterde dient die Eigenschaft der salpetersauren Salze, mehr oder weniger leicht zersetzbar zu sein, und die Löslichkeit bzw. Unlöslichkeit der Kaliumdoppelsulfate in Kaliumsulfatlösung.

Nachdem 1794 von *Gadolin* im Ytterbit die Yttererde aufgefunden war, gelang es im Jahr 1843 *Mosander*, dieses Oxyd in drei neue Erden zu zerlegen, in ein gelbes Oxyd, welches Erbinerde oder Erbinoxid genannt wurde, und in zwei farblose Erden, von welchen er die schwächer basische als Terbinerde, die stärker basische mit dem bisherigen Namen: Yttererde bezeichnete.



b). durch Glühen des letztgenannten Salzes mit Natriummetall, wobei es im Sinne der folgenden Gleichung entsteht:

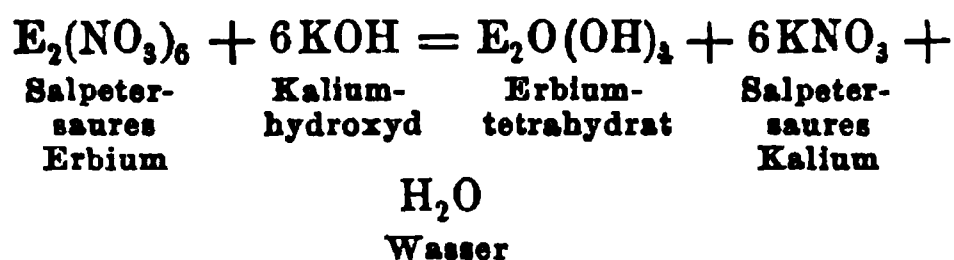


Es stellt — ähnlich wie das metallische Yttrium — ein grauschwarzes Pulver dar, zersetzt gleich jenem das Wasser erst beim Erwärmen, ist im übrigen aber nicht weiter untersucht.

## 107). Ueber die Verbindungen des Erbiums.

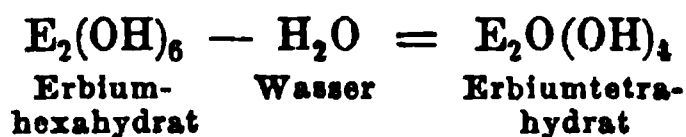
**Frage 250.** Was ist von den Erbiumverbindungen im allgemeinen hervorzuheben?

**Erkl. 1131.** Von *Höglund* ist ein Erbiumhydroxyd =  $\text{E}_2\text{O}(\text{OH})_4$  beschrieben, welches auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge zu den löslichen Erbiumsalzen, z. B. aus Erbiumnitrat und Kaliumhydroxyd gemäss der Gleichung:



erhalten wird. Dasselbe bildet eine hellrote, zu einer harten Kruste eintrocknende Masse.

Durch direkte Aufnahme von Wasser entsteht es aus dem Oxyd, der Erbinerde, nicht. Man kann sich dasselbe aus dem Hexahydrat durch Austritt von 1 Molekul Wasser entstanden denken:



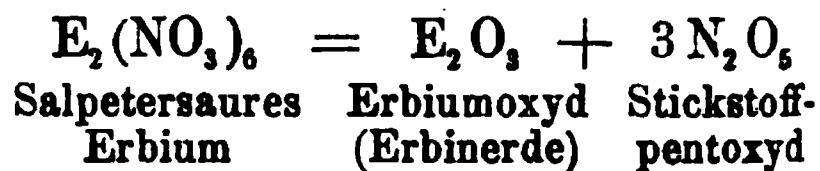
**Erkl. 1132.** Die Salze des Erbiums, welche allgemein durch Auflösen von Erbinoxid (Erbiumoxyd) in Säuren erhalten werden, sind mehr oder weniger intensiv rot gefärbt und zeigen eine Reihe gemeinsamer Reaktionen. In den Lösungen derselben erzeugen:

1). Kali- oder Natronlauge einen Niederschlag von rotem, in Alkali unlöslichem Hydrat:

**Antwort.** Die Verbindungen des Erbiums sind genauer untersucht und entsprechen in allen ihren Eigenschaften denen des Yttriums. Von denselben<sup>1)</sup> mögen die folgenden wichtigeren besprochen werden:

- a). Erbiumoxyd =  $\text{E}_2\text{O}_3$ ,
- b). Salpetersaures Erbium =  $\text{E}_2(\text{NO}_3)_6$ ,
- c). Chlorerbium =  $\text{E}_2\text{Cl}_6$ ,
- d). Bromerbium =  $\text{E}_2\text{Br}_6$ ,
- e). Joderbium =  $\text{E}_2\text{J}_6$ ,
- f). Fluorerbium =  $\text{E}_2\text{Fl}_6$ ,
- g). Schwefelsaures Erbium =  $\text{E}_2(\text{SO}_4)_3$ .

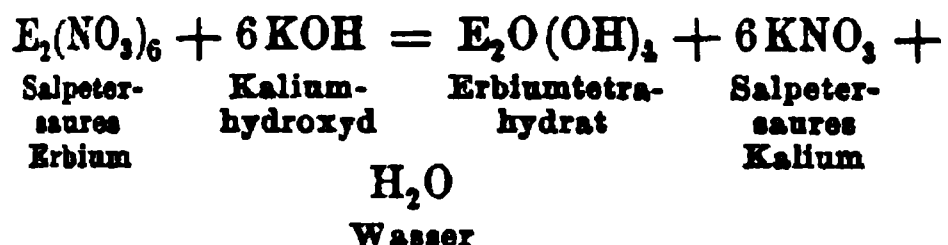
1). Das Erbiumoxyd oder die Erbinerde =  $\text{E}_2\text{O}_3$  hinterbleibt beim Glühen des salpetersauren Salzes, indem dasselbe gemäss der Gleichung:



unter Abgabe von Stickstoffpentoxid zersetzt wird.

Es bildet ein schwach rotgefärbtes, nicht schmelzbares und nicht flüchtiges

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1131 und 1132.

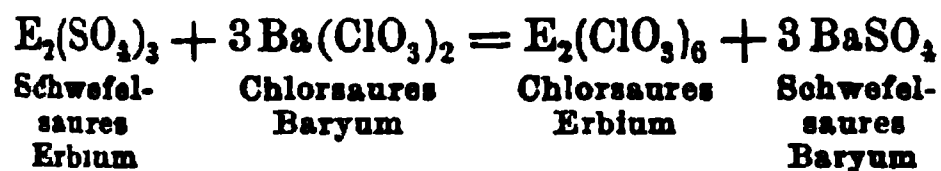


2). kohlensaure Alkalien Abscheidung von Karbonaten, die in ihrer Zusammensetzung wechseln und im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich sind;

3). schwefelsaures Kalium, falls die Erbiumsalzlösung hinreichend konzentriert war, einen Niederschlag von Doppelsulfat, welches in Wasser und Kaliumsulfatlösung leicht löslich ist.

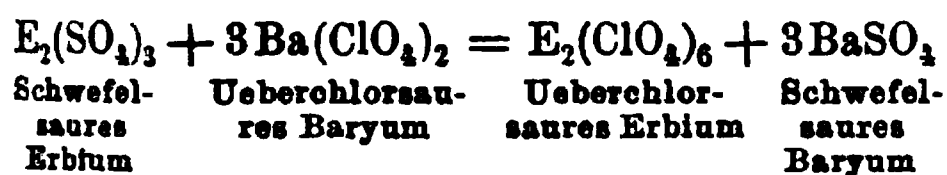
**Erkl. 1133.** Das basisch-salpetersaure Erbium  $= \text{E}_2\text{O}_3(\text{NO}_3)_6 + 9\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{E}_2\text{O}_3 + \text{E}_2(\text{NO}_3)_6 + 9\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert aus Wasser in rosenroten Kristallnadelchen, welche an der Luft beständig sind.

**Erkl. 1134.** Das chlorsaure Erbium oder Erbiumchlorat  $= \text{E}_2(\text{ClO}_3)_6$  wird durch doppelte Umsetzung zwischen Erbiumsulfat und chlorsaurem Baryum in wässriger Lösung erhalten, wobei es sich analog dem Yttriumchlorat im Sinne der folgenden Gleichung bildet:



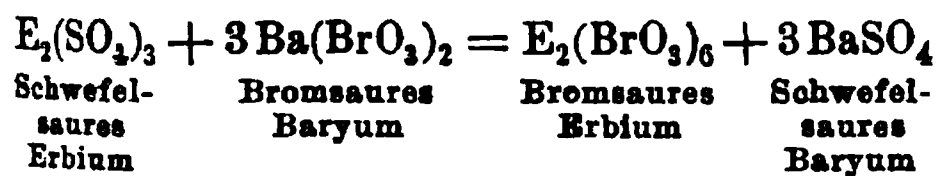
Es kristallisiert mit 16 Molekulan Wasser.

Den gleichen Wassergehalt besitzt das überchlorsaure Erbium oder Erbiumperchlorat  $= \text{E}_2(\text{ClO}_4)_6 + 16\text{H}_2\text{O}$ , welches durch Wechsellösersetzung zwischen Erbiumsulfat und Baryumperchlorat erhalten wird entsprechend der Gleichung:



Aus der vom unlöslichen schwefelsauren Baryum abfiltrierten Lösung scheidet es sich in zerfliesslichen Kristallen aus.

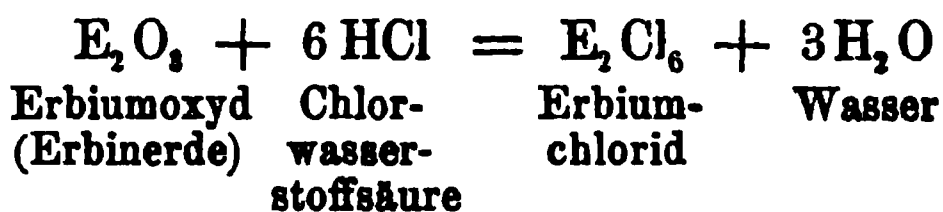
**Erkl. 1135.** Durch doppelte Umsetzung zwischen Erbiumsulfat und bromsaurem Baryum in wässriger Lösung bildet sich gemäss der Gleichung:



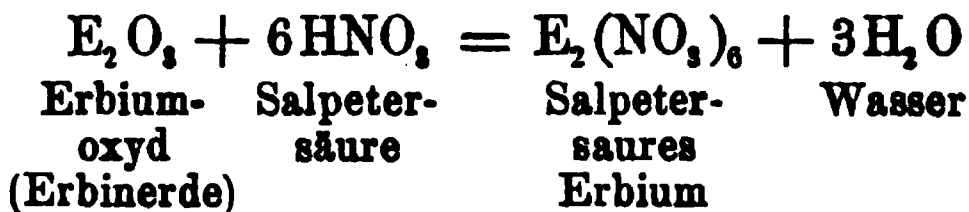
das bromsaure Erbium oder Erbiumbromat, welches aus der wässrigen Lösung nach dem Abfiltrieren des schwefelsauren Baryums in Nadeln von der Zusammensetzung:  $\text{E}_2(\text{BrO}_3)_6 + 18\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert.

**Erkl. 1136.** Auf Zusatz von überschüssiger Jodsäurelösung zu einer heissen Lösung von Erbiumsulfat entsteht jodsaures Erbium oder

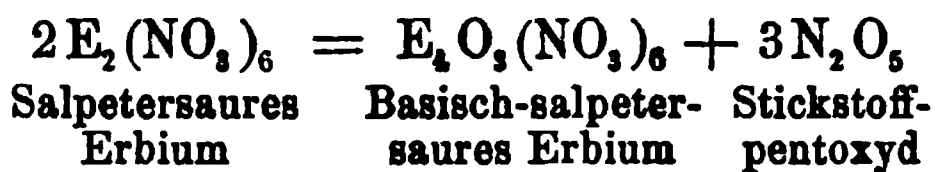
Pulver, welches beim starken Glühen grünes Licht ausstrahlt. Mit Wasser vereinigt sich dasselbe nicht, von Säuren (Salz-, Schwefel- und Salpetersäure) wird es besonders beim Erwärmen leicht gelöst, indem es in lösliche Salze übergeführt wird. In heisser Salzsäure löst es sich z. B. unter Bildung von Chlorerbium entsprechend der Gleichung:



2). Das salpetersaure Erbium oder Erbiumnitrat  $= \text{E}_2(\text{NO}_3)_6$  entsteht beim Auflösen von Erbinerde in Salpetersäure im Sinne der folgenden Gleichung:



und kristallisiert aus derartigen Lösungen bei bestimmter Konzentration in grossen wasserhaltigen Kristallen von der Zusammensetzung:  $\text{E}_2(\text{NO}_3)_6 + 10\text{H}_2\text{O}$ . Dieselben sind in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen verwandelt es sich zunächst in basisches Salz<sup>1)</sup> entsprechend der Gleichung:



3). Das Chlorerbium<sup>2)</sup> oder Erbiumchlorid  $= \text{E}_2\text{Cl}_6$  wird durch Auflösen von Erbinerde in Chlorwasserstoffsäure erhalten und kristallisiert aus einer derartigen konzentrierten Lösung in wasserhaltigen Kristallen von der Zusammensetzung:  $\text{E}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$ . Dieselben sind sehr hygroskopisch, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Beim Erhitzen entweicht das Wasser, während ein Gemenge von wasserfreiem Chlorid und Oxychlorid zurückbleibt.

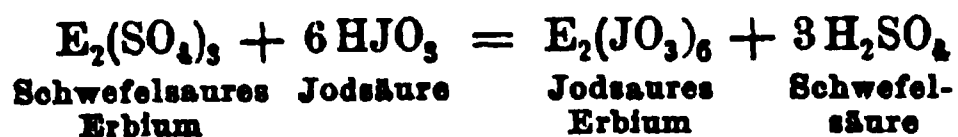
4). Das Bromerbium<sup>3)</sup> oder Erbiumbromid  $= \text{E}_2\text{Br}_6$  lässt sich auf analogem Wege wie das Chlorid, also durch

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1133.

<sup>2)</sup> „ „ 1134.

<sup>3)</sup> „ „ 1135.

Erbiumjodat, dessen Bildung der Gleichung entspricht:



Dasselbe fällt amorph aus, ist sehr hygroskopisch, in Wasser aber schwer löslich.

Das überjodsaure Erbium oder Erbiumperjodat =  $\text{E}_2(\text{JO}_4)_6$  bildet sich durch Vermischen von Erbiumnitratlösung mit soviel Ueberjodsäurelösung, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder gelöst wird. Nach längerem Stehenlassen scheidet sich dasselbe in Form von Krusten aus.

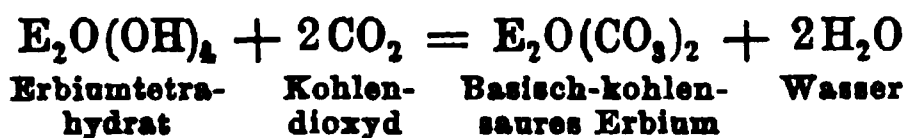
**Erkl. 1137.** Von den Doppelsulfaten des Erbiums sind die folgenden bekannt:

- 1). Erbiumkaliumsulfat =  $\text{E}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{K}_2\text{SO}_4$ ,
- 2). Erbiumnatriumsulfat =  $\text{E}_2(\text{SO}_4)_3 + 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ,
- 3). Erbiumammoniumsulfat =  $\text{E}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ .

Dieselben entstehen auf Zusatz der betreffenden Alkalisulfatlösungen zu der konzentrierten wässerigen Auflösung von Erbiumsulfat. Von diesen hat das Kaliumdoppelsalz besonderes Interesse, weil es in überschüssigem Kaliumsulfat löslich ist und weil es zur Trennung des Erbiums von den Metallen der Gadoliniterde und Ceriterde vielfach dargestellt wird.

**Erkl. 1138.** Das schwefligsaure Erbium =  $\text{E}_2(\text{SO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  und das unterschwefelsaure Erbium =  $\text{E}_2(\text{S}_2\text{O}_6)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$  sind gleichfalls bekannt, aber nicht näher untersucht. Das Gleiche gilt vom neutralen orthophosphorsauren Erbium =  $\text{E}_2(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  und dem pyrophosphorsauren Erbium =  $\text{E}_2\text{H}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ .

**Erkl. 1139.** Ein neutrales kohlensaures Salz ist nicht bekannt. Wenn Kohlendioxyd in Wasser geleitet wird, welches Erbiumhydroxyd gelöst enthält, so entsteht gemäss der Gleichung:



basisch-kohlensaures Erbium, welches mit zwei Molekulan Wasser eine nach dem Trocknen rotgefärbte Masse bildet.

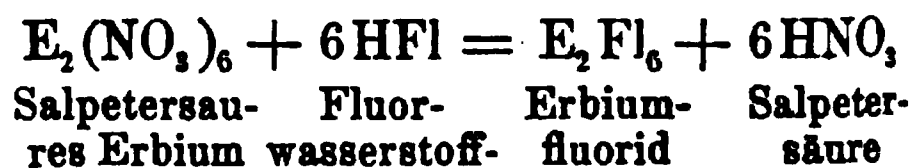
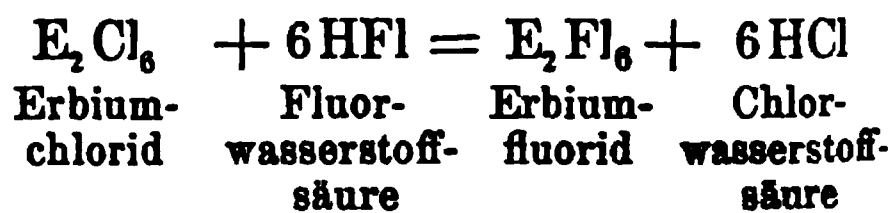
Ein Doppelkarbonat von der Formel:  $\text{E}_2(\text{CO}_3)_3 + 5\text{Na}_2\text{CO}_3 + 36\text{H}_2\text{O}$  lässt sich in folgender Weise gewinnen:

Man vermischt eine Lösung von Erbiumnitrat mit soviel Sodalösung, bis der anfänglich sich abscheidende Niederschlag wieder in Lösung gegangen ist. Nach einigem Stehenlassen scheidet sich dann obiges Salz in grossen Kristallen aus. Dieselben verwitern an der Luft und werden durch viel Wasser bereits zerlegt.

Verdunsten einer Auflösung von Erbinerde in wässeriger Bromwasserstoffsäure gewinnen und kristallisiert als wasserhaltiges Salz:  $\text{E}_2\text{Br}_6 + 18\text{H}_2\text{O}$  in schwach rotgefärbten Nadeln, welche zerfliesslich sind und sich in Wasser sowie Alkohol leicht lösen.

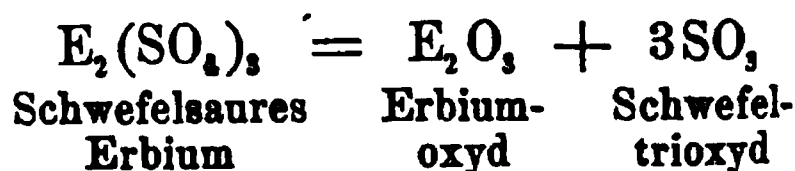
5). Das Joderbium<sup>1)</sup> oder Erbiumjodid =  $\text{E}_2\text{J}_6$  durch Auflösen von Erbinerde in Jodwasserstoffsäure und Eindampfen dieser Lösung dargestellt, bildet eine zerfliessliche kristallinische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse.

6). Das Fluorerbium oder Erbiumfluorid =  $\text{E}_2\text{Fl}_6$  scheidet sich auf Zusatz von Fluorwasserstoffsäure zu einer wässerigen Lösung von Erbiumchlorid oder -nitrat aus. Die hierbei stattfindenden Umsetzungen entsprechen den Gleichungen:



Im frischgefällten Zustand bildet dasselbe eine farblose Gallerte, welche beim Erhitzen kristallinisch wird und beim Glühen unter Gewichtsverlust rote Farbe annimmt.

7). Das neutrale schwefelsaure Erbium<sup>2)</sup> oder Erbiumsulfat =  $\text{E}_2(\text{SO}_4)_3$  kristallisiert aus einer Auflösung von Erbinerde in Schwefelsäure beim Eindampfen in glänzenden, gelbroten, an der Luft beständigen, monoklinen Kristallen von der Zusammensetzung:  $\text{E}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Dieselben sind in Wasser nicht sehr leicht löslich, verlieren beim Erwärmen ihr Kristallwasser und hinterlassen wasserfreies Salz, welches beim Glühen gemäss der Gleichung:



in Erbinoxid unter Abgabe von Schwefel-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1136.

<sup>2)</sup> „ die Erkl. 1137 und 1138.

**Erkl. 1140.** Wie aus obigem ersichtlich, gleichen das Erbium als solches und seine Verbindungen völlig dem Yttrium und dessen Verbindungen. Die Verwandtschaft dieses Elements mit dem Aluminium ergibt sich einerseits hieraus, andererseits aus dem bereits in Erkl. 1129 angegebenen.

trioxyd verwandelt wird. Mit Alkalisulfaten bildet es eine Reihe von Doppelsalzen <sup>1)</sup>).

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1139 und 1140.

## VII. Ueber das Terbium.

Symbol = Tr. Atomgewicht = 148,5. Vierwertig.

**Frage 251.** Was ist von dem Terbium bzw. seinen Verbindungen anzuführen?

**Erkl. 1141.** Die Terbinerde ist zuerst von Mosander erwähnt, welcher dieselbe bei der Untersuchung des Gadolinit (Ytterbits) auffand, aber nicht in reiner Form isoliert hatte. Von anderer Seite wurde behauptet, dass jener Erde Spuren von Cerverbindungen beigemischt seien. Spätere Untersuchungen lehrten, dass thatsächlich die ursprüngliche Terbinerde ein Gemenge von Yttererde, Erbinerde und gewissen Cerverbindungen darstelle. Delafontaine entdeckte später im Gadolinit eine neben Ytter- und Terbinerde vorkommende, diesen ähnliche Erde und bezeichnete dieselbe mit obigem Namen: „Terbinerde“.

**Erkl. 1142.** In grösserer Menge als im Gadolinit findet sich die Terbinerde im sogenannten Samarskit, welcher in Nordamerika ziemlich häufig vorkommt und neben Niobsäure vorwiegend Calcium, Mangan und Eisen, in nicht unbeträchtlicher Menge aber auch die Gadoliniterden — und unter diesen die Terbinerde — enthält. Letztere wird in der Weise isoliert, d. h. von der Ytter- und Erbinerde befreit, dass man die schwefelsaure Lösung der Oxyde, welche die Sulfate der drei Elemente enthält, mit Kaliumsulfat vorsichtig behandelt. Das Doppelsulfat des Terbiums ist in letzterem Reagens weit schwerer löslich als das Yttriumkalium- und Erbiniumkaliumsulfat.

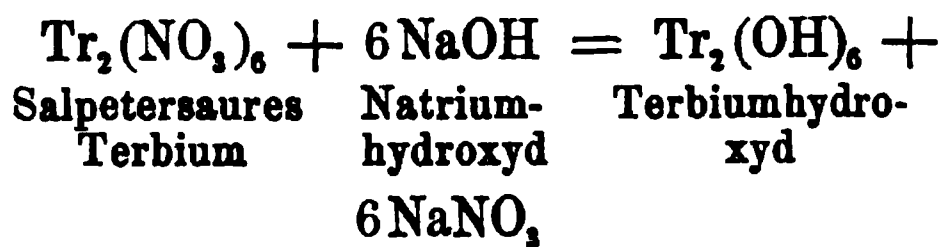
**Erkl. 1143.** Das auf Zusatz von Alkalilauge zu Terbinsalzlösungen sich abscheidende Terbiumhydrat =  $\text{Tr}(\text{OH})_6$  bildet eine farblose Gallerte, welche zu einer weissen Masse eintrocknet. In Säuren ist dasselbe löslich, in Alkalien unlöslich. An der Luft absorbiert es infolge seiner starkbasischen Natur energisch Kohlendioxyd und beim Kochen vermag es Ammonsalze unter Freiwerden von Ammoniak zu zersetzen. Durch Behandeln desselben mit Salpetersäure z. B. lässt sich entsprechend der Gleichung:

**Antwort.** Das Terbium, welches in metallischem Zustande noch nicht erhalten worden ist, bildet eine Reihe von Verbindungen, die denen des Erbiums völlig gleichen.

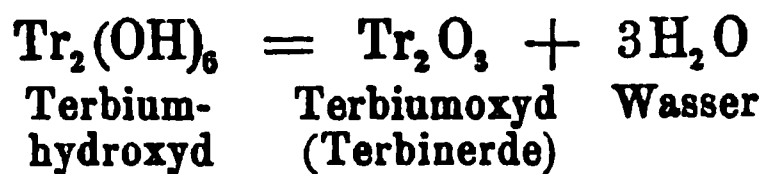
Von den Verbindungen des Terbiums sind die folgenden näher untersucht:

- a). Terbiumoxyd =  $\text{Tr}_2\text{O}_3$ ,
- b). Salpetersaures Terbium =  $\text{Tr}_2(\text{NO}_3)_6$ ,
- c). Schwefelsaures „ =  $\text{Tr}_2(\text{SO}_4)_3$ .

1). Das Terbiumoxyd oder die Terbinerde <sup>1)</sup> =  $\text{Tr}_2\text{O}_3$  wird gewonnen, wenn man Terbinsalzlösungen mit wässerigen Alkalien fällt und das z. B. aus einer Lösung von salpetersaurem Terbium mittelst Natronlauge gemäss der Gleichung:



abgeschiedene unlösliche Terbiumhydrat <sup>2)</sup> abfiltriert, trocknet und glüht, wobei dasselbe unter Verlust von 3 Molekullen Wasser entsprechend der Gleichung:



in Terbiumoxyd (Terbinerde) übergeht.

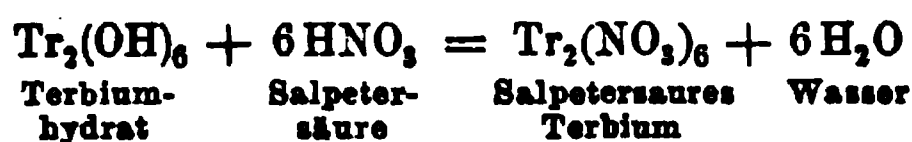
Dasselbe ist hellgelb bis orangegelb gefärbt, strahlt beim Glühen rein weisses Licht aus, wird dabei farblos, ohne dass ein Gewichtsverlust eintritt. Gleich der Erbinerde ist es in Säuren löslich <sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1141 und 1142.

<sup>2)</sup> „ Erkl. 1143.

<sup>3)</sup> „ „ 1144.

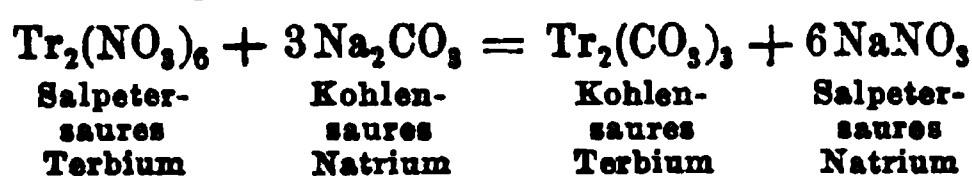




eine Auflösung von salpetersaurem Terbium, mit Schwefelsäure eine solche von Terbiumsulfat u. s. w. leicht darstellen.

**Erkl. 1144.** Die Salze des Terbiums sind farblos und schmecken süßlich-herbe.

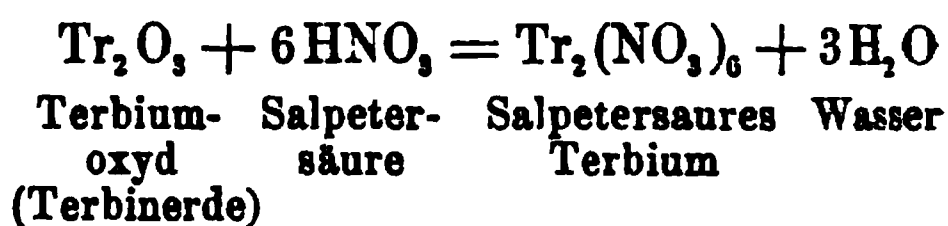
**Erkl. 1145.** Neutrales Terbiumkarbonat =  $\text{Tr}_2(\text{CO}_3)_3$  ist durch doppelte Umsetzung zwischen salpetersaurem Terbium und kohlen-saurem Natrium in wässriger Lösung erhalten worden. Seine Bildung würde durch die Gleichung:



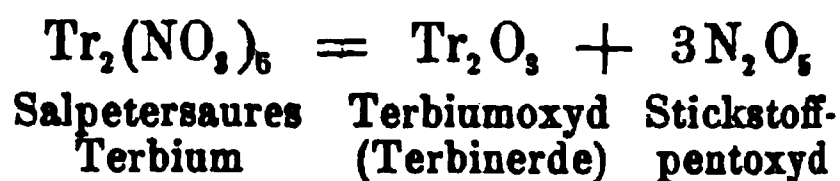
auszudrücken sein. Es stellt ein weisses Pulver dar, welches nicht näher untersucht worden ist.

**Erkl. 1146.** Das schwefelsaure Terbium =  $\text{Tr}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$  ist isomorph mit dem schwefelsauren Yttrium =  $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$  und dem Didymsulfat =  $\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ .

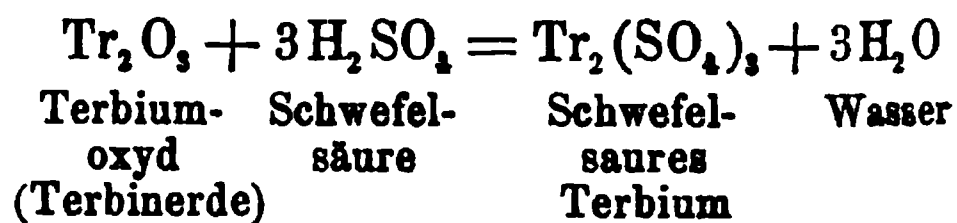
2). Das salpetersaure Terbium oder Terbiumnitrat<sup>1)</sup> =  $\text{Tr}_2(\text{NO}_3)_6$  entsteht beim Auflösen der Terbinerde in Salpetersäure im Sinne folgender Gleichung:



und scheidet sich aus der durch Eindampfen konzentrierten wässrigen Lösung als weisse, kristallinische, luftbeständige Masse ab. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich, verwandelt sich beim gelinden Erhitzen in basisches Salz und wird beim Glühen vollständig zu Terbiumoxyd (Terbinerde) zersetzt entsprechend der Gleichung:



3). Das neutrale schwefelsaure Terbium oder Terbiumsulfat =  $\text{Tr}_2(\text{SO}_4)_3$ , welches sich beim Auflösen von Terbinerde in Schwefelsäure gemäss der folgenden Gleichung bildet:



wird beim Eindampfen der so entstandenen wässrigen Lösung in rotgefärbten wasserhaltigen Kristallen von der Zusammensetzung:  $\text{Tr}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$  erhalten. In Wasser ist dasselbe leicht löslich. Auf Zusatz von Kaliumsulfatlösung zu einer konzentrierten wässrigen Lösung desselben scheidet sich das Terbiumkaliumsulfat =  $\text{Tr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{K}_2\text{SO}_4$  aus, welches in Wasser leicht, in überschüssigem Kaliumsulfat schwer löslich ist<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1145 und 1146.



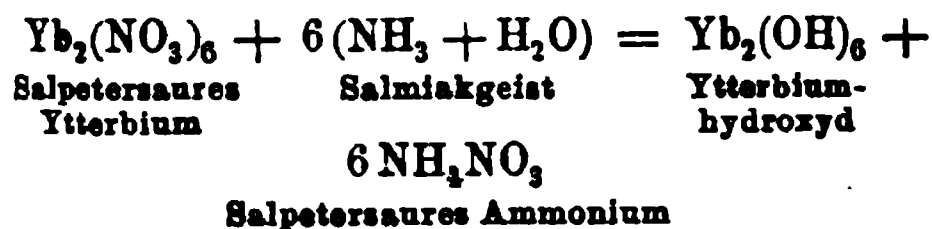
## VIII. Ueber das Ytterbium.

Symbol = Yb. Atomgewicht = 137. Vierwertig.

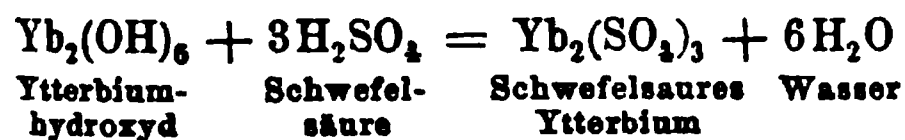
**Frage 252.** Was ist von dem Ytterbium resp. seinen Verbindungen bemerkenswert?

**Erkl. 1147.** Das Ytterbium bildet hauptsächlich einen Bestandteil der beiden Mineralien: Gadolinit und Euxenit. Es ist im Jahre 1878 von *Marignac* aufgefunden, welcher in genannten Mineralien neben der roten Erbinerde eine neue ungefärbte Erde nachwies, die von demselben Ytterbinerde genannt wurde, um dadurch die Verwandtschaft des neuen Oxyds mit der Yttererde (hinsichtlich der Farblosigkeit) und der Erbinerde (hinsichtlich des hohen spezifischen Gewichts) zum Ausdruck zu bringen.

**Erkl. 1148.** Das Ytterbiumhydroxyd oder Ytterbiumhydrat, dem sehr wahrscheinlich die Formel:  $\text{Yb}_2(\text{OH})_6$  zukommt, scheidet sich aus wässerigen Auflösungen der Ytterbiumsalze, z. B. des salpetersauren Ytterbiums auf Zusatz von Salmiakgeist im Sinne der folgenden Gleichung aus:

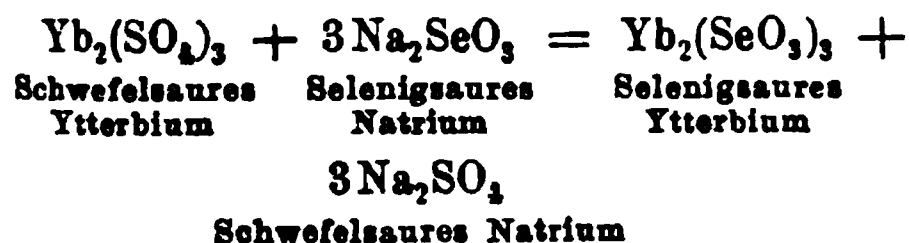


Es bildet eine farblose, schwere, zu einer harten Masse eintrocknende Gallerte, ist stark basisch, nimmt daher an der Luft Kohlendioxyd auf und kann auch mit anderen Säuren Salze bilden. In Schwefelsäure löst es sich z. B. sehr leicht, indem entsprechend der Gleichung:



schwefelsaures Ytterbium entsteht.

**Erkl. 1149.** Auch das neutrale selenigsaure Ytterbium  $= \text{Yb}_2(\text{SeO}_3)_3$  ist dargestellt, und zwar entsteht dasselbe durch doppelte Umsetzung zwischen wässerigen Lösungen von Ytterbiumsulfat und neutralem selenigsaurem Natrium im Sinne der folgenden Gleichung:

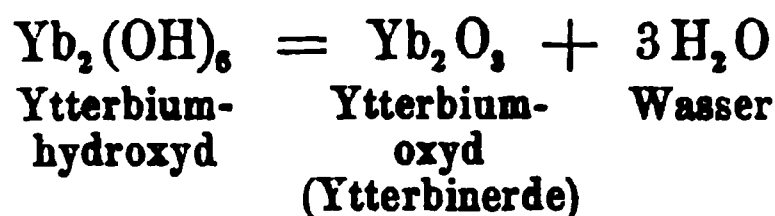


Es scheidet sich als weisser, unlöslicher, nicht kristallinischer Niederschlag aus, welcher mit

**Antwort.** Während das Ytterbium<sup>1)</sup> in metallischem Zustande noch nicht bekannt ist, sind die folgenden Verbindungen desselben eingehender untersucht:

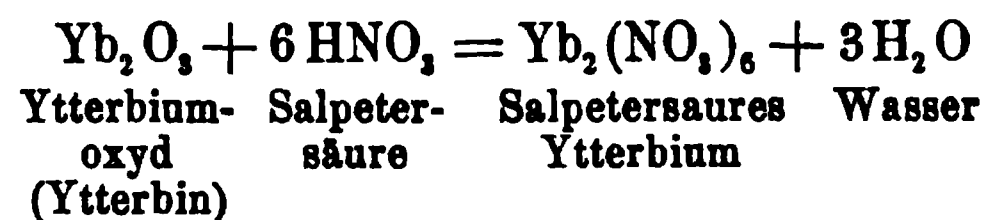
- a). Ytterbiumoxyd  $= \text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  
 b). Salpetersaures Ytterbium  $= \text{Yb}_2(\text{NO}_3)_6$ ,  
 c). Schwefelsaures „  $= \text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3$ .

1). Das Ytterbiumoxyd, die Ytterbinerde oder das Ytterbin  $= \text{Yb}_2\text{O}_3$  wird, analog der Terbinerde, durch Glühen des Ytterbiumhydrats<sup>2)</sup> entsprechend der folgenden Gleichung erhalten:



Dasselbe bildet ein weisses, unschmelzbares, nicht flüchtiges Pulver, welches in der Kälte schwer, beim Erwärmen leicht von Säuren aufgelöst wird. Sein spezifisches Gewicht beträgt 9,175.

2). Das salpetersaure Ytterbium oder Ytterbiumnitrat  $= \text{Yb}_2(\text{NO}_3)_6$  entsteht beim Auflösen des Oxyds (Ytterbins) in heisser Salpetersäure entsprechend der Gleichung:



Aus der so bereiteten wässerigen Lösung scheidet es sich bei einer bestimmten Konzentration in grossen, farblosen, säulenförmigen Kristallen ab, welche wasserhaltig sind. Beim Erhitzen schmilzt es zunächst im Kristallwasser, verwandelt sich darauf in basisch-salpetersaures Salz, welches auch wasserlöslich, aber nicht näher untersucht ist, und geht beim Glühen in Oxyd über.

3). Das schwefelsaure Ytterbium oder Ytterbiumsulfat<sup>3)</sup>  $= \text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3$ , durch

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1147.

<sup>2)</sup> „ „ 1148.

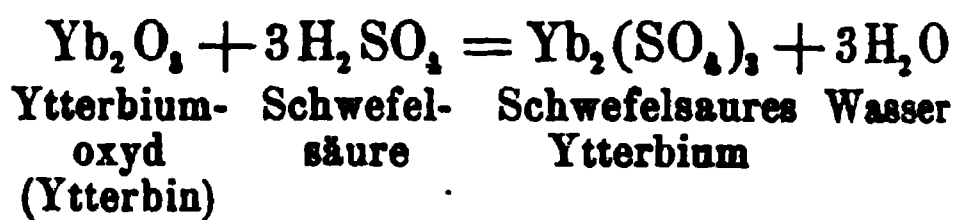
<sup>3)</sup> „ „ 1149.

überschüssiger wässriger Selenigsäurelösung erhitzt in das wasserhaltige kristallisierbare, gleichfalls schwer lösliche saure Salz:  $\text{Yb}_2(\text{SeO}_3)_3 + \text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  übergeht.

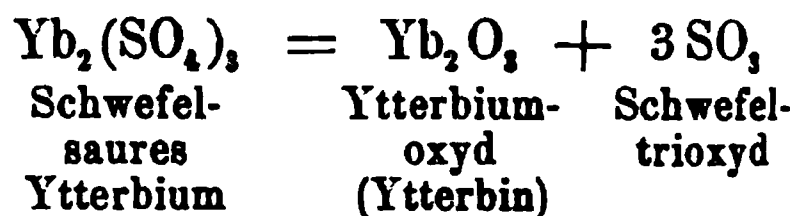
**Erkl. 1150.** Das wasserhaltige schwefelsaure Ytterbium =  $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$  ist in Wasser, selbst beim Erhitzen, schwer löslich. Das wasserfreie Salz löst sich in vielem Wasser leicht auf, in wenigem nur sehr schwer; im letzteren Falle entsteht vielleicht zunächst das wasserhaltige, 8 Moleküle Wasser enthaltende Salz, welches die Schwerlöslichkeit bedingt.

**Erkl. 1151.** Ausser den Elementen: Scandium, Yttrium, Erbium, Terbium und Ytterbium gehören zu den Metallen der Gadoliniterde noch die in allerletzter Zeit entdeckten Elemente: Philippium, Decipium, Samarium, Holmium und Thulium. Da die Eigenschaften dieser sowie ihrer Verbindungen noch nicht eingehend erforscht sind und die Möglichkeit nicht ausgeschlossen sein soll, dass mehrere derselben identisch sind, so ist im vorliegenden Lehrbuch von einer Besprechung derselben abgesehen.

Behandeln von Ytterbiumoxyd mit heisser Schwefelsäure im Sinne der Gleichung:



dargestellt, kristallisiert aus einer so gewonnenen wässrigen Lösung beim Eindampfen in farblosen, glänzenden Prismen von der Zusammensetzung:  $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Dieselben sind an der Luft beständig, in Wasser, selbst heissem, nur schwer<sup>1)</sup>, in Kaliumsulfatlösung dagegen leicht löslich. Wasserfrei bildet es eine weisse Masse, welche sehr beständig ist, selbst bei schwacher Glühhitze kein Schwefeltrioxyd abgibt und erst bei andauernder Weissglut in Oxyd verwandelt wird:



<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1150 und 1151.

## IX. Ueber das Thorium.

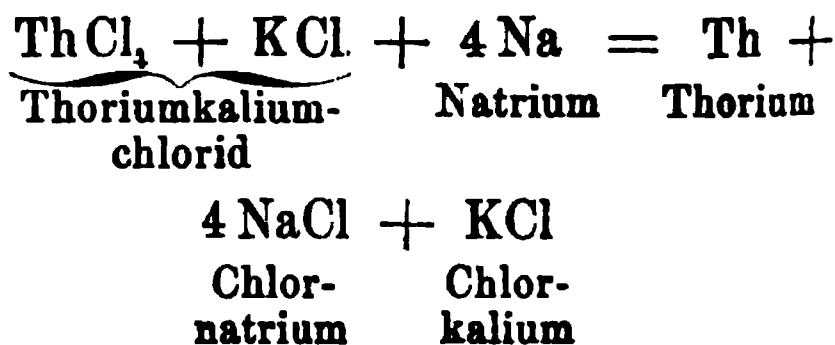
Symbol = Th. Atomgewicht = 232. Vierwertig.

**Frage 253.** Was ist über die Darstellung und Eigenschaften des Thoriums und seiner wichtigeren Verbindungen zu bemerken?

**Erkl. 1152.** Die Thoriumerde (das Thoriumoxyd) wurde von *Berzelius* in einem auf der norwegischen Insel Lövön vorkommenden Mineral entdeckt. Die Namen: Thorerde für das Oxyd (die Erde nach damaliger Bezeichnungsweise), Thorium für das dem letzteren zu Grunde liegende gleichfalls neue Element und Thorit für genanntes Mineral sind der nordischen Göttersage entnommen, in welcher Thor die gleiche Rolle spielt, wie Wodan in der altgermanischen Mythologie.

Dem Mineral „Thorit“ kommt die Formel:  $\text{Th}(\text{SiO}_4) + 2\text{H}_2\text{O}$  zu. Dasselbe ist demnach das wasserhaltige Orthokieselsäuresalz des Thoriums. Letzteres findet sich ferner in dem Orangit, welcher an dem gleichen Fundorte vorkommt, wie der Thorit, und ein wasserärmeres Thorium-

**Antwort.** Das Thorium<sup>1)</sup>, welches sich nur sehr selten meist in Silikaten, besonders im Thorit findet, ist in metallischem Zustande durch Einwirkung von Natrium auf Thoriumkaliumdoppelchlorid gewonnen worden. Es bildet sich hierbei entsprechend der Gleichung:

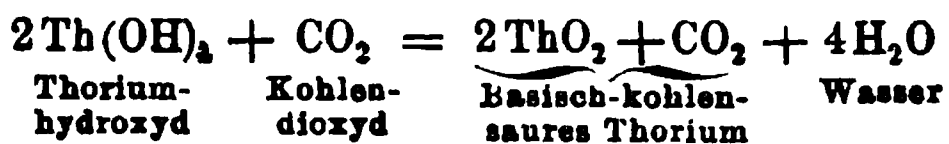


und kann durch Behandeln der Schmelze mit Wasser, um das gleichzeitig gebildete Chlornatrium und das unverändert ge-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1152.



Salz von der Formel:  $2\text{ThO}_2 + \text{CO}_2$  aus, dessen Bildung der folgenden Gleichung entspricht:

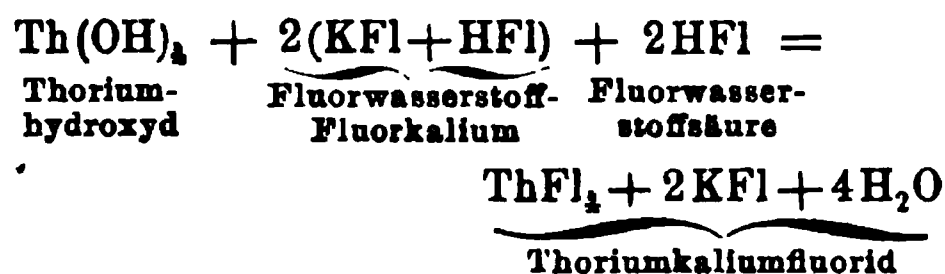


**Erkl. 1156.** Das Thoriumkaliumchlorid  $= 2\text{ThCl}_2 + \text{KCl}$  wird durch Erhitzen von Chlorthorium und Chlorkalium im Chlorwasserstoffstrom dargestellt. Das hierbei entstehende wasserfreie Salz scheidet sich aus einer konzentrierten wässerigen Auflösung in wasserhaltiger Form aus und besitzt dann die Zusammensetzung:  $2\text{ThCl}_2 + \text{KCl} + 18\text{H}_2\text{O}$ .

In analoger Weise wird das Thoriumammoniumdoppelchlorid von der Formel:  $\text{ThCl}_2 + 8\text{NH}_4\text{Cl} + 8\text{H}_2\text{O}$  gewonnen.

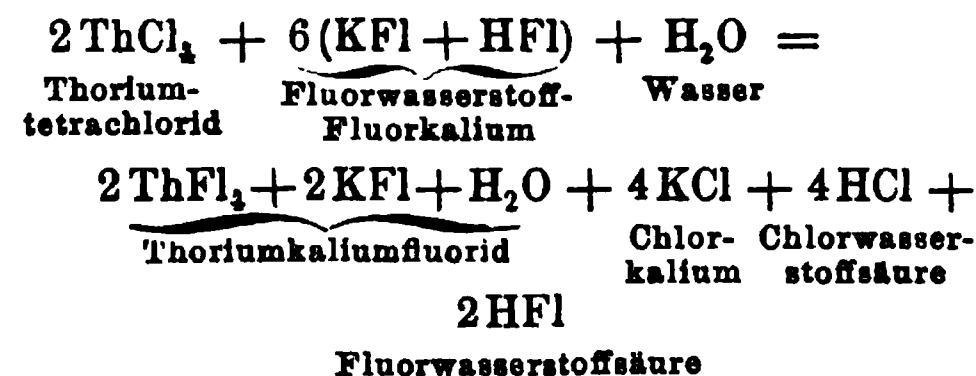
**Erkl. 1157.** Das Thoriumbromid  $= \text{ThBr}_4$  und das Thoriumjodid  $= \text{ThJ}_4$  konnten in kristallisierter Form nicht erhalten werden.

**Erkl. 1158.** Von den zwei Doppelsalzen, welche das Thoriumtetrafluorid mit Fluorkalium bildet, entsteht das eine von der Formel:  $\text{ThFl}_2 + 2\text{KFl} + 4\text{H}_2\text{O}$ , wenn Thorerdehydrat in feuchtem Zustande mit einer konzentrierten Lösung von Fluorwasserstoff-Fluorkalium unter Zusatz von Flusssäure gekocht wird. Seine Bildung entspricht der Gleichung:



Es scheidet sich als schweres weisses Pulver aus.

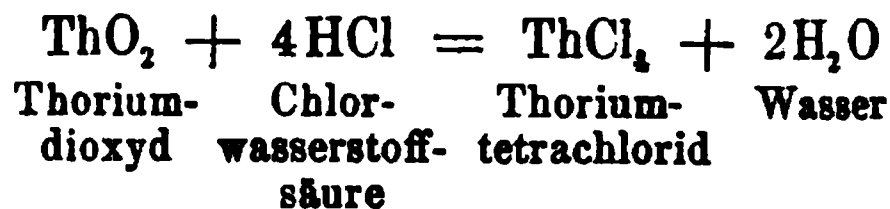
Das andere Thoriumkaliumfluorid  $= 2\text{ThFl}_2 + 2\text{KFl} + \text{H}_2\text{O}$  wird auf Zusatz von Fluorwasserstoff-Fluorkaliumlösung zu einer sauren Chlorthoriumlösung erhalten gemäss der Gleichung:



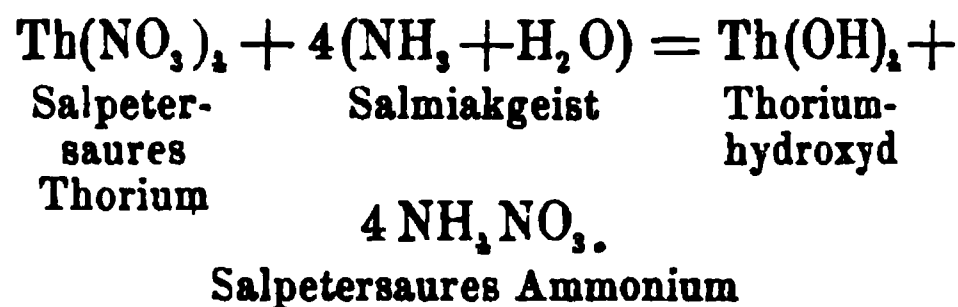
**Erkl. 1159.** Die chlor-, brom- und jodsauren Salze des Thoriums sind in kristallisierter Form nicht erhalten worden.

**Erkl. 1160.** Wird Thoriumhydroxyd in Wasser suspendiert und in diese Flüssigkeit unter Erwärmen Schwefligsäuregas eingeleitet, so entsteht nach der Gleichung:

Säuren wird es leicht gelöst, indem es in die Salze<sup>1)</sup> der betreffenden Säuren verwandelt wird, in Salzsäure z. B. löst es sich glatt zu Thoriumtetrachlorid entsprechend der Gleichung:

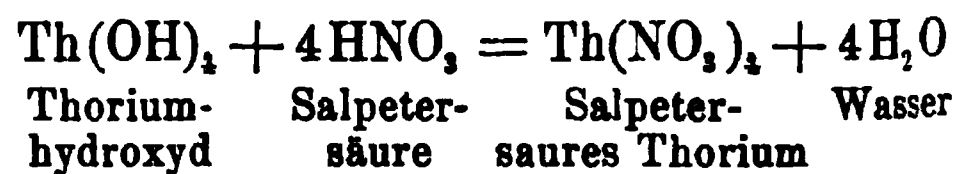


2). Das Thoriumhydroxyd oder Thorerdehydrat  $= \text{Th}(\text{OH})_2$  scheidet sich auf Zusatz von Salmiakgeist zu den wässerigen Lösungen der Thoriumsalze aus gemäss der Gleichung:



Es bildet ein weisses Pulver, welches nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  obige Zusammensetzung hat, ist in Wasser und Alkalien unlöslich, dagegen in Säuren leicht löslich. An der Luft absorbiert es langsam Kohlendioxyd.

3). Das salpetersaure Thorium oder Thoriumnitrat  $= \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ , welches in wässriger Lösung leicht durch Auflösen von Thoriumhydroxyd in verdünnter Salpetersäure entsprechend der Gleichung:

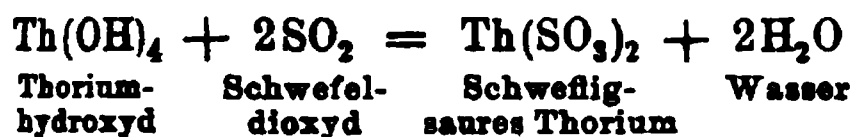


dargestellt wird, kristallisiert aus konzentrierten Lösungen in farblosen Tafeln von der Zusammensetzung:  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ . Dieselben sind an der Luft sehr zerfliesslich und verwandeln sich beim Aufbewahren über Schwefelsäure im Exsikkator in das vierfachgewässerte Salz:  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Mit Kaliumnitrat bildet es ein Doppelsalz, welches in Wasser sehr leicht löslich ist.

4). Das Thoriumtetrachlorid oder Chlorthorium  $= \text{ThCl}_4$  lässt sich

a). in wasserfreier Form durch Glühen

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1154 und 1155.



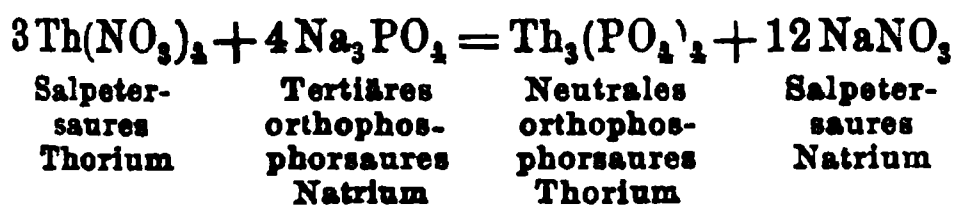
eine Lösung von schwefligsaurem Thorium, welches sich allmählich in wasserhaltiger Form =  $\text{Th(SO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$  als weisses, amorphes Pulver abscheidet.

**Erkl. 1161.** Das Thoriumkaliumsulfat =  $\text{Th(SO}_4)_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  lässt sich erhalten, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Thorium mit einer siedenden Lösung von Kaliumsulfat in solchem Ueberschuss versetzt, dass nach dem Erkalten schwefelsaures Kalium ankrystallisiert. Von letzterem wird abfiltriert und aus dem Filtrat durch weitere Konzentration obiges Doppelsalz erhalten. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich, in einer sehr konzentrierten Auflösung von Kaliumsulfat unlöslich.

Dieses Salz wird häufiger dargestellt, wenn aus dem Thorit oder ähnlichen Mineralien das Thorium absolut frei von anderen Elementen gewonnen werden soll.

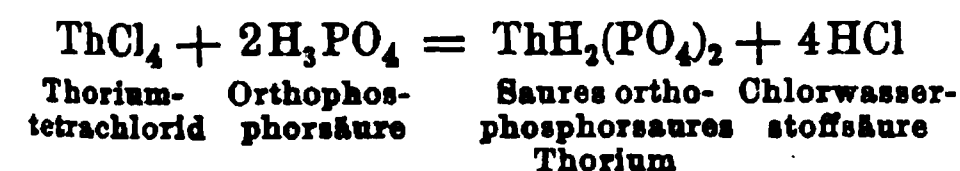
**Erkl. 1162.** Von den Thoriumsalzen der Phosphorsäuren sind die folgenden dargestellt:

1). Neutrales orthophosphorsaures Thorium =  $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ , welches durch doppelte Umsetzung zwischen wässerigen Lösungen von salpetersaurem Thorium und tertiärem phosphorsaurem Natrium im Sinne der Gleichung:

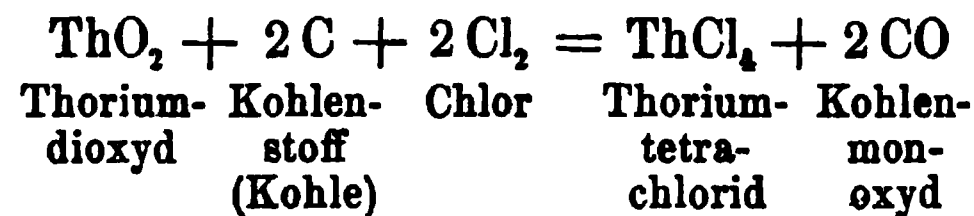


erhalten wird, 4 Molekule Wasser enthält und in Wasser unlöslich, dagegen in Säuren leicht löslich ist.

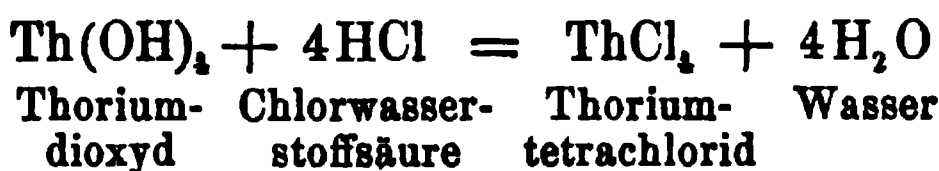
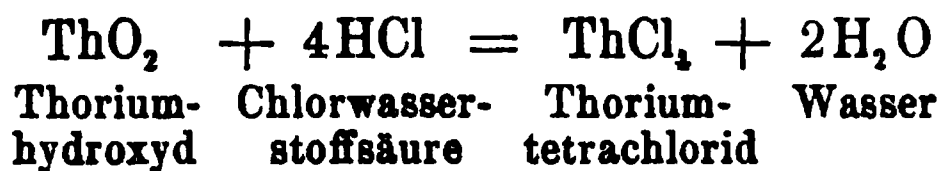
2). Saures orthophosphorsaures Thorium =  $\text{ThH}_2(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ , das beim Vermischen von Thoriumchloridlösung mit überschüssiger Phosphorsäure gemäss der Gleichung:



von Thoriumdioxyd mit Kohle im Chlorstrome gemäss der Gleichung erhalten:



b). in Lösung entsteht es beim Auflösen von Thoriumdioxyd oder Thoriumhydroxyd in verdünnter Salzsäure entsprechend den Gleichungen:

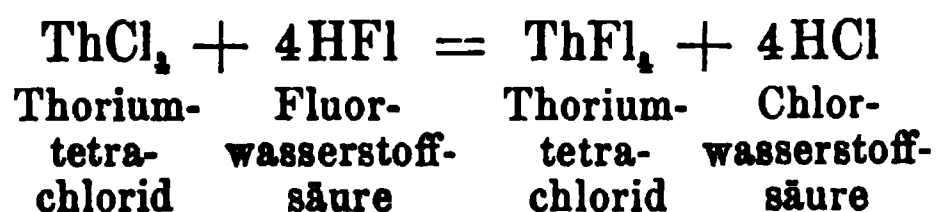


Wasserfrei bildet es eine weisse, kristallinische Masse, welche in glänzenden Tafeln sublimiert werden kann. Es ist sehr hygroskopisch und löst sich in Wasser unter freiwilligem Erwärmen.

Das wasserhaltige Chlorid, welches beim Eindampfen der nach b) entstandenen wässerigen Lösungen erhalten wird, krystallisiert in ebenfalls zerfliesslichen Tafeln von der Zusammensetzung:  $\text{ThCl}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ . In Wasser und auch in Alkohol ist es leicht, in salzsäurehaltigem Wasser schwer löslich.

Mit Chlorkalium und Chlorammonium (Salmiak) vereinigt es sich zu kristallisierenden Doppelsalzen<sup>1)</sup>.

5). Das Thoriumtetrafluorid oder Fluorthorium =  $\text{ThF}_4$ , welches sich auf Zusatz von Fluorwasserstoffsäure zu der wässerigen Lösung von Chlorthorium im Sinne der folgenden Gleichung:



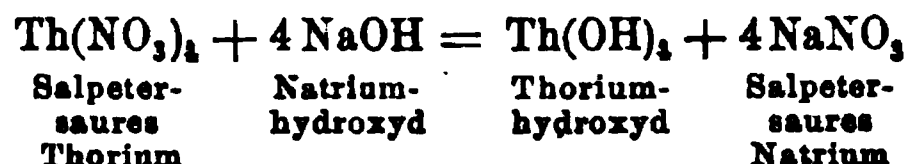
bildet, scheidet sich zunächst als farblose Gallerte ab, welche nach einiger Zeit in ein feines, weisses Pulver übergeht, dem die Formel:  $\text{ThF}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  zukommt. In Wasser und Flusssäure ist es unlöslich und lässt sich selbst durch Erhitzen auf 200° nicht in wasserfreies Salz über-

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1156 und 1157.

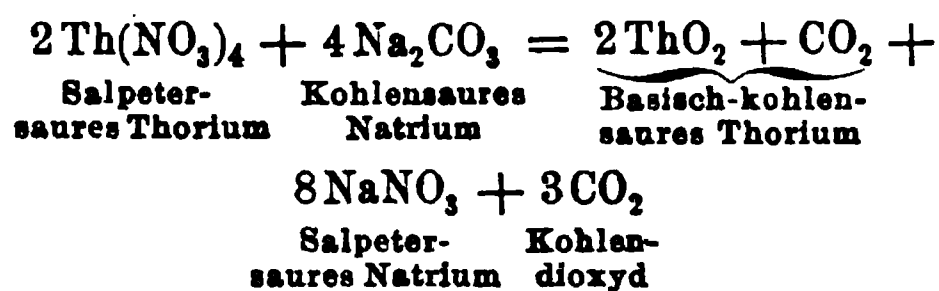


**Erkl. 1163.** Für sämtliche in Wasser löslichen Thoriumsalze gelten die folgenden Reaktionen:

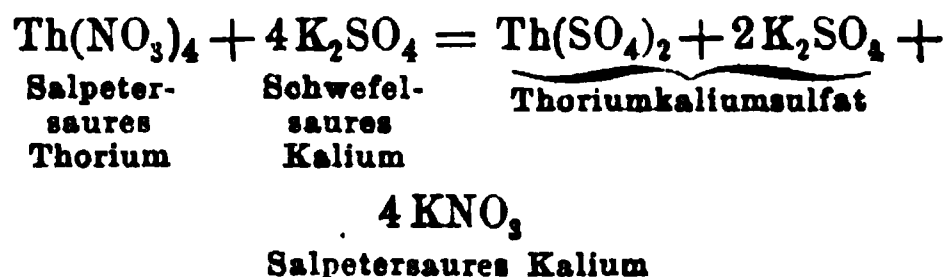
1). Von den Alkalien und Salmiakgeist wird weisses Hydroxyd gefällt z. B. in einer Thoriumnitratlösung durch Aetznatron nach der Gleichung:



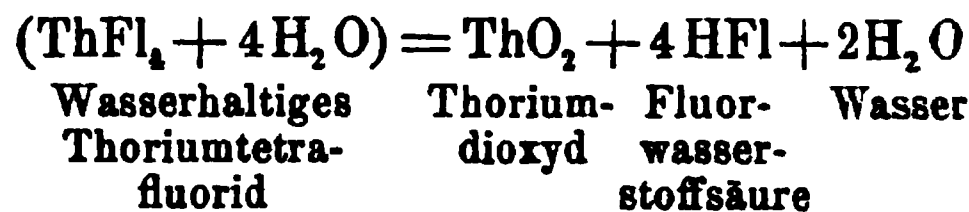
2). Alkalikarbonate erzeugen einen weissen Niederschlag von basischem Karbonat wechselnder Zusammensetzung, welches in konzentrierten Lösungen des Fällungsmittels leicht löslich ist. Die Abscheidung von basischem Karbonat, z. B. aus Thoriumnitratlösung, erfolgt im Sinne der Gleichung:



3). Kaliumsulfat im Ueberschuss scheidet aus schwachsaurer Lösung Thoriumkaliumdoppelsulfat aus entsprechend der Gleichung:

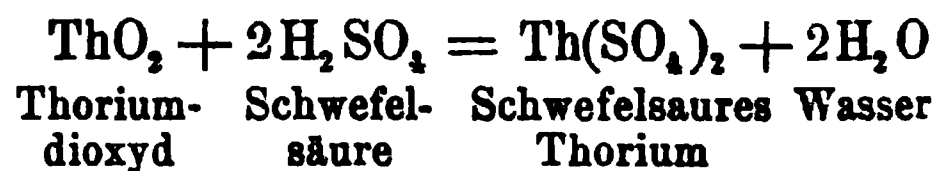


führen. Beim Glühen wird es unter Freiwerden von Fluorwasserstoffgas und Wasserdampf gemäss der Gleichung:

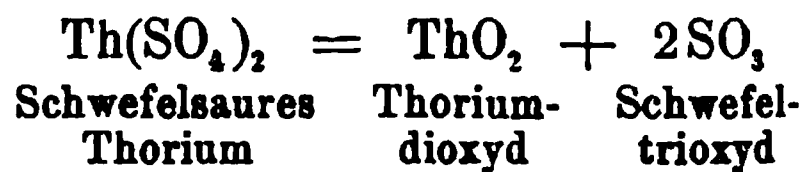


vollständig zu Thoriumdioxyd zersetzt. Mit Fluorkalium bildet es zwei Doppelsalze <sup>1)</sup>.

6). Das neutrale schwefelsaure Thorium oder Thoriumsulfat <sup>2)</sup> =  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$  wird in wässriger Lösung am einfachsten durch Auflösen von Thoriumdioxyd in Schwefelsäure erhalten entsprechend der Gleichung:



Wird eine derartige wässrige Auflösung bei gewöhnlicher Temperatur (15°) verdunsten gelassen, so scheidet sich neunfachgewässertes Sulfat =  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 + 9 \text{H}_2\text{O}$  in kleinen prismatischen Kristallen aus, welche in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Aus kochender Lösung fällt es bei genügender Konzentration in feinen Nadelchen als dreifachgewässertes Salz =  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$  aus. Letzteres ist in Wasser noch schwerer löslich, als das mit 9 Molekulan Wasser kristallisierende Salz. Beide verlieren beim Erhitzen ihr Kristallwasser und verwandeln sich beim Glühen unter Abgabe von Schwefeltrioxyd in Thoriumdioxyd entsprechend der Gleichung:



Mit schwefelsaurem Kalium vereinigt es sich zu dem in Wasser leicht löslichen Doppelsulfat <sup>3)</sup>:  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 + 2 \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1158 und 1159.

<sup>2)</sup> " " 1160, 1161 und 1162.

<sup>3)</sup> " " Erkl. 1163.



**Symbol = Ce. Atomgewicht = 140,2. Vierwertig.**

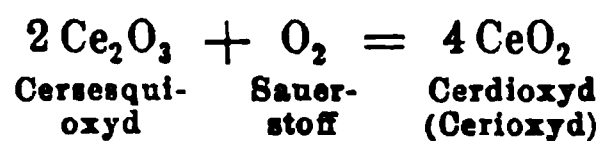
<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1164—1166.

säuern mittelst Salzsäure mit Oxalsäure gefällt, wobei die genannten drei Metalle als unlösliche oxalsaure Salze abgeschieden werden. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen in einer Platinschale und durch darauffolgendes Glühen erhält man die drei Oxyde, welche nun in Salpetersäure gelöst werden. Aus dieser mit viel Wasser verdünnten Lösung der salpetersauren Salze fällt, nachdem unter Zusatz von wenig Schwefelsäure einige Zeit gekocht ist, das Cerium als basisches Sulfat fast vollständig aus. Letzteres wird abfiltriert, gewaschen und Filtrat nebst Waschwasser von neuem mit Oxalsäure behandelt. Die abgeschiedenen Oxalate, welchen auch das Ceriumsalz noch beigemischt ist, hinterlassen beim Glühen wieder Oxyde, und diese werden abermals mit Salpetersäure behandelt, solange als noch Lösung erfolgt. Cerioxyd bleibt zum Teil — weil in Salpetersäure fast unlöslich — zurück, gleichzeitig geht es aber spurenweise in Lösung mit dem Lanthan- und Didymnitrat zusammen. Aus dieser noch alle 3 Elemente enthaltenden Lösung wird nach dem Konzentrieren, Verdünnen mit viel Wasser und Kochen unter Schwefelsäurezusatz das Cerium wieder als basisches Sulfat gefällt, dann werden aus dem Filtrat mittelst Oxalsäure die oxalsauren Salze abgeschieden, diese geglüht und in gleicher Weise von neuem angefangen, wobei man schliesslich das Cerium als Cerioxyd bzw. basisches Sulfat in fast reiner Form neben einer lanthan- und didymhaltigen, von Cerium fast freien, wässrigen Auflösung erhält.

Das Cerioxyd und basische Cersulfat werden in wenig Schwefelsäure gelöst und mit Oxalsäurelösung versetzt, wodurch das oxalsaure Salz des Ceriums neben winzigen Mengen von Lanthan- und Didymoxalat ausgefällt wird. Die abfiltrierten und getrockneten Oxalate hinterlassen beim Glühen ein Gemisch von vorwiegend Cerioxyd und geringen Mengen Lanthan- und Didymoxyd. Der Glührückstand wird in Salzsäure gelöst und diese Lösung, nachdem längere Zeit in dieselbe Chlor eingeleitet worden, mit überschüssigem essigsaurem Natron gekocht, wobei sich das Cerium allein und zwar als basisch-essigsaures Salz abscheidet, welches in Oxalsäuresalz verwandelt wird. Durch Glühen des letzteren erhält man schliesslich reines Cerioxyd.

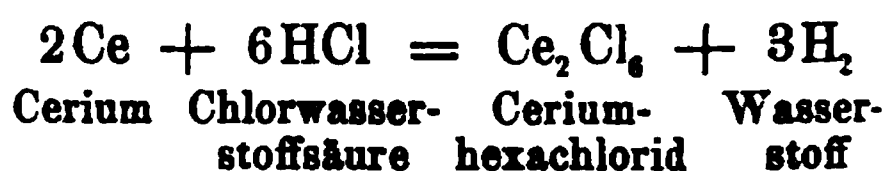
Über die weitere Verarbeitung der lanthan- und didymhaltigen Flüssigkeit behufs Reindarstellung von Lanthan und Didym vergleiche das beim Lanthan gesagte.

**Erkl. 1167.** Bei der Darstellung des Cerioxyds durch Erhitzen der Cerosalze muss ein indifferentes Gas angewandt werden, weil an der Luft das zunächst entstehende Cersesquioxyd unter Sauerstoffaufnahme in Cerdioxyd gemäss der Gleichung:



übergeht.

Säuren und, auch Chlorwasserstoffsäure Ceriummetall aufzulösen. Von verdünnter Salzsäure wird dieses entsprechend der Gleichung:



unter Wasserstoffentwicklung in lösliches Ceriumhexachlorid übergeführt. In starker Rotglut schmilzt es, ohne zu verdampfen.

Das Cerium bildet zwei Reihen von Verbindungen:

1). solche, welche sich vom sechswertigen Doppelatom:  $\text{Ce}_2$  ableiten und gewöhnlich Cerioxydul oder Cerioxydverbindungen genannt werden;

2). solche, die das einfache Atom: Ce enthalten und als Cerioxydverbindungen bezeichnet werden.

Von den Cerioxydverbindungen besitzen die folgenden Wichtigkeit:

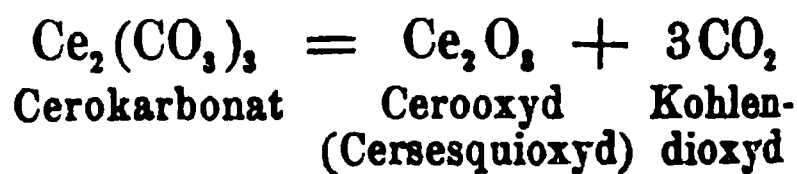
- a). Cerioxyd =  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,
- b). Ceronitrat =  $\text{Ce}_2(\text{NO}_3)_6$ ,
- c). Cerokarbonat =  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_2$ ,
- d). Cerochlorid =  $\text{Ce}_2\text{Cl}_6$ ,
- e). Cerofluorid =  $\text{Ce}_2\text{F}_6$ ,
- f). Cerosulfat =  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_2$ .

Die am eingehendsten untersuchten Ceriverbindungen sind:

- g). Cerioxyd =  $\text{CeO}_2$ ,
- h). Cerinitrat =  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ,
- i). Cerifluorid =  $\text{CeF}_3$ ,
- k). Cerisulfat =  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ .

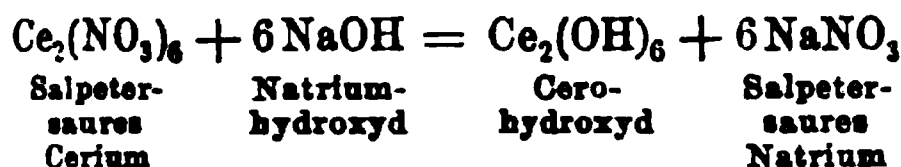
a). Cerioxydverbindungen:

1). Das Cerioxyd. Cerioxydul oder Cersesquioxyd =  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  entsteht beim Glühen der zersetzlichen Cerosalze (in einer Wasserstoffatmosphäre), z. B. aus kohlensaurem Cerioxyd entsprechend der Gleichung<sup>1)</sup>:

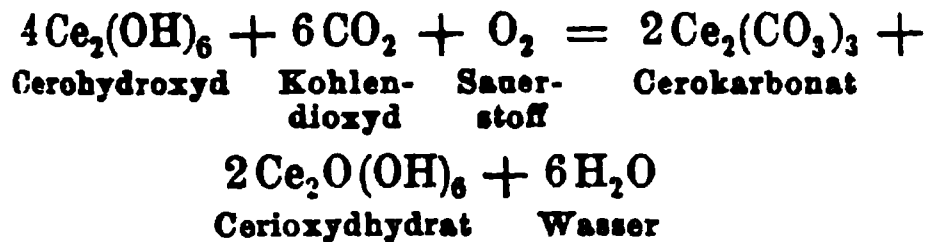


<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1167.

**Erkl. 1168.** Das dem Cersesquioxid entsprechende Hydrat von der Zusammensetzung:  $\text{Ce}_2(\text{OH})_6$  scheidet sich auf Zusatz wässeriger Alkalien zu den Lösungen der Cerosalze entsprechend der Gleichung:



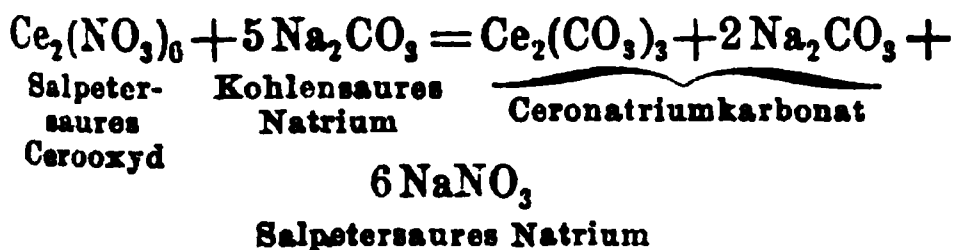
als flockiger Niederschlag aus, welcher sehr unbeständig ist und bereits an der Luft schnell unter Aufnahme von Kohlendioxyd und Sauerstoff gemäss der Gleichung:



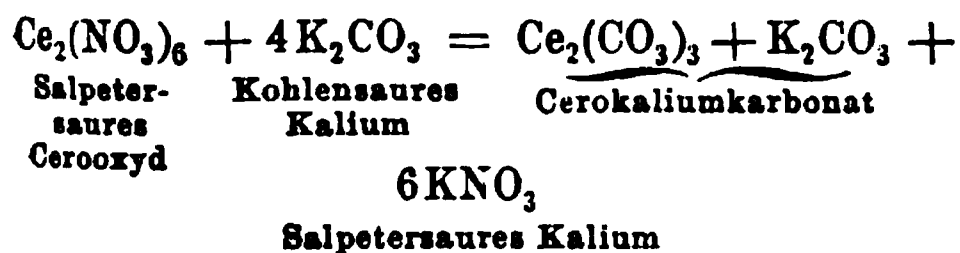
in ein (gelbes) Gemenge von Cerokarbonat und Cerioxidhydrat zerfällt.

**Erkl. 1169.** Ceronitrat bildet mit den meisten salpetersauren Salzen der ein- und zweiwertigen Basen kristallisierbare Doppelsalze. Dieselben entstehen, wenn wässerige Lösungen von salpetersaurem Cerioxid mit solchen der betreffenden salpetersauren Salze vermischt werden. Mit Kaliumnitrat z. B. bildet ersteres das Cero-kaliumnitrat von der Formel:  $\text{Ce}_2\text{K}_2(\text{NO}_3)_6 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Ce}_2(\text{NO}_3)_6 + 4\text{KNO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ . In Wasser sind diese Doppelnitrate — wie das Ceronitrat selbst — leicht löslich.

**Erkl. 1170.** Durch Vermischen wässeriger Cerosalzlösungen mit einer Auflösung von kohlen-saurem Natrium oder kohlen-saurem Kalium lässt sich neutrales Cerokarbonat nicht gewinnen, vielmehr entsteht bei der Einwirkung von Soda-lösung auf Cerosalzlösung (z. B. salpetersaures Cerioxid) entsprechend der Gleichung:



ein Doppelsalz von Cerokarbonat und Natrium-karbonat. Die Umsetzung zwischen kohlen-saurem Kalium und Ceronitrat in wässeriger Lösung erfolgt im Sinne der folgenden Gleichung:



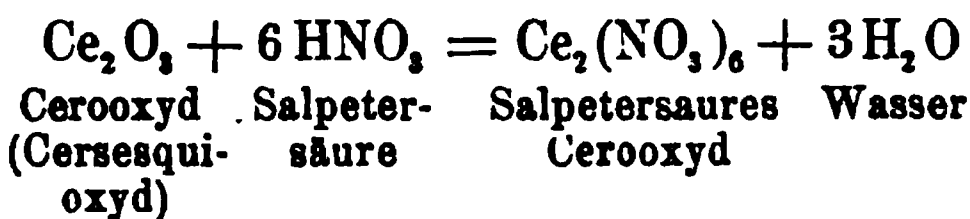
**Erkl. 1171.** Das dem kohlen-sauren Cerioxid analog zusammengesetzte oxalsäure Salz von der Formel:  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  entsteht, wenn wässerige Lösungen von Cerosalzen (z. B. Ceronitrat) und oxalsäurem Ammonium vermischt werden. Seine Bildung entspricht der Gleichung:

Dasselbe <sup>1)</sup> bildet ein blaugraues Pulver, welches in Wasser unlöslich ist, von Säuren leicht aufgelöst wird und an der Luft, namentlich beim Erwärmen, Sauerstoff aufnimmt, indem es sich gemäss der Gleichung:



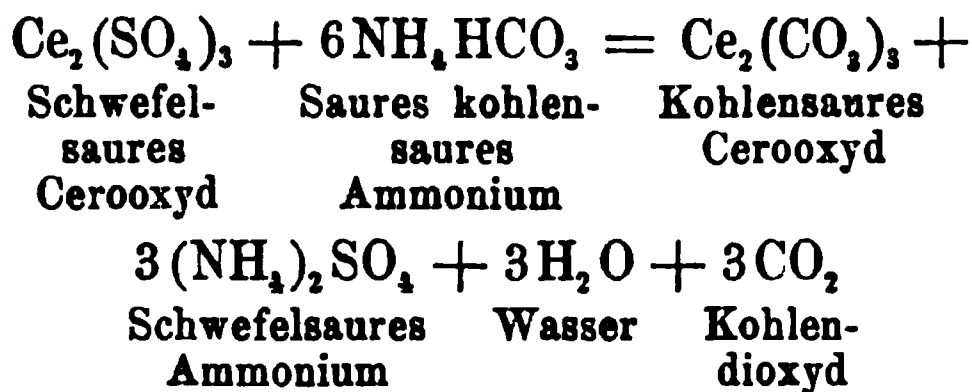
in Cerioxid verwandelt.

2). Das Ceronitrat oder salpeter-säure Cerioxid =  $\text{Ce}_2(\text{NO}_3)_6$ , welches sich beim Auflösen von Cersesquioxid in Salpetersäure entsprechend der Gleichung:



bildet, scheidet sich aus einer so gewonnenen wässerigen Lösung bei genügender Konzentration als schwach rotgefärbte, kristallinische Masse aus, welche selbst über Schwefelsäure getrocknet noch 12 Moleküle Wasser enthält. Dasselbe ist sehr hygroskopisch und in Wasser leicht löslich. Mit vielen salpetersauren Salzen von ein- und zweiwertigen Metallen liefert es gut kristallisierende Doppelsalze <sup>2)</sup>.

3). Das Cerokarbonat oder kohlen-säure Cerioxid =  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$  wird durch doppelte Umsetzung zwischen Cero-sulfat (schwefelsaurem Cerioxid) und gewöhnlichem — saures Salz enthaltendem — Ammonkarbonat in wässeriger Lösung gewonnen <sup>3)</sup>. Seine Bildung entspricht der Gleichung:

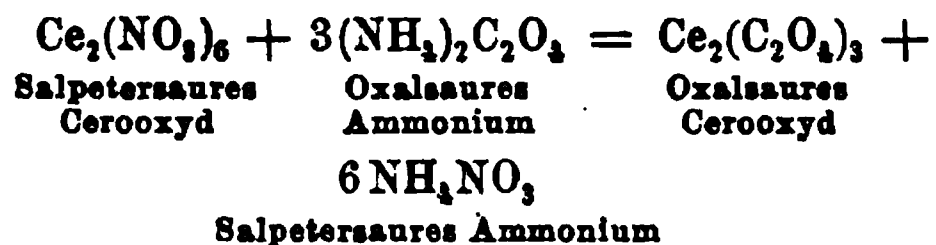


Nach obiger Methode dargestellt, bildet es einen weissen, anfangs amorphen Niederschlag, welcher langsam kristalli-

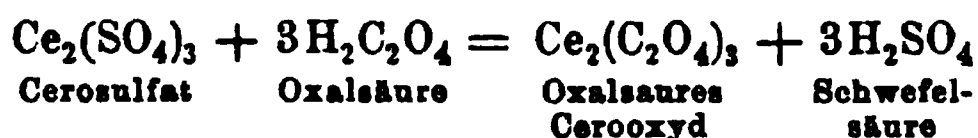
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1168.

<sup>2)</sup> „ „ 1169.

<sup>3)</sup> „ „ 1170.

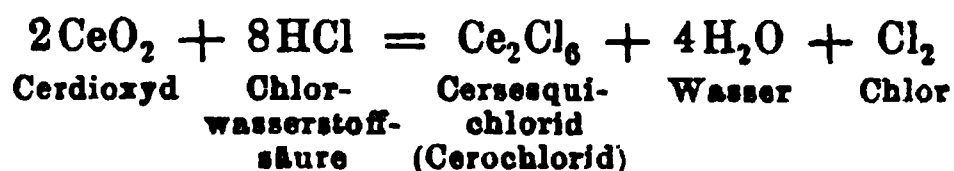


Dieses Salz, welches sich auch direkt auf Zusatz von Oxalsäurelösung zu den Lösungen der Cerosalze, z. B. aus Cerosulfat gemäss der Gleichung:



bildet, wird vielfach bei der Darstellung von Cer aus Cerit und ähnlichen ceriumhaltigen Mineralien dargestellt.

**Erkl. 1172.** Cersesquichlorid bildet sich auch beim Auflösen von Cerdioxyd in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure, wobei unter Freiwerden von Chlor folgende Umsetzung stattfindet:



**Erkl. 1173.** Die Doppelchloride, welche Cerochlorid mit Platinchlorid und Goldchlorid bildet und die beim Vermischen der betreffenden wässerigen Lösungen entstehen, haben die folgende Zusammensetzung:

- 1). Ceroplatinchlorid =  $(2\text{Ce}_2\text{Cl}_6 + 3\text{PtCl}_4 + 24\text{H}_2\text{O})$ ,
- 2). Cerogoldchlorid =  $(\text{Ce}_2\text{Cl}_6 + \text{Au}_2\text{Cl}_6 + 10\text{H}_2\text{O})$ .

**Erkl. 1174.** Cersesquibromid =  $\text{Ce}_2\text{Br}_6$  ist nicht eingehender untersucht worden. Das Jodid =  $\text{Ce}_2\text{J}_6$  ist wegen seiner geringen Beständigkeit gleichfalls nicht genauer bekannt.

**Erkl. 1175.** Das Cerofluorid oder Cersesquifluorid =  $\text{Ce}_2\text{F}_6$  findet sich unter dem mineralogischen Namen „Fluocerit“ bei Fahlun in Schweden.

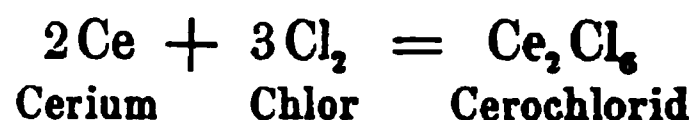
**Erkl. 1176.** Von den halogenoxysauren Cerosalzen sind

- 1). Ueberchlorsaures Ceroxyd =  $\text{Ce}_2(\text{ClO}_4)_6 + 16\text{H}_2\text{O}$ ,
- 2). Bromsaures Ceroxyd =  $\text{Ce}_2(\text{BrO}_3)_6 + 18\text{H}_2\text{O}$ ,
- 3). Jodsaures Ceroxyd =  $\text{Ce}_2(\text{JO}_3)_6 + 4\text{H}_2\text{O}$

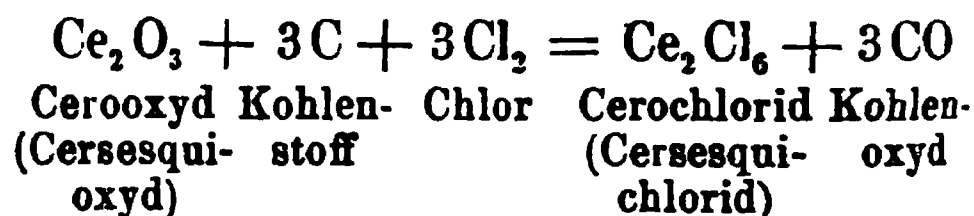
dargestellt worden. Dieselben entstehen durch doppelte Umsetzung, besitzen aber keinerlei Wichtigkeit.

nisch wird. In Wasser ist es schwer löslich, von Säuren wird es unter Kohlendioxydentwicklung (Aufbrausen) zerlegt<sup>1)</sup>.

4). Das Cerochlorid oder Cersesquichlorid =  $\text{Ce}_2\text{Cl}_6$  wird ausser beim Verbrennen von Cerium im Chlorstrom:

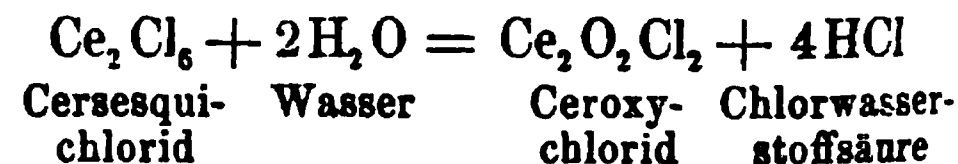


noch durch Glühen eines Gemisches von Cersesquioxid und Kohle in einer Chloratmosphäre entsprechend der Gleichung:



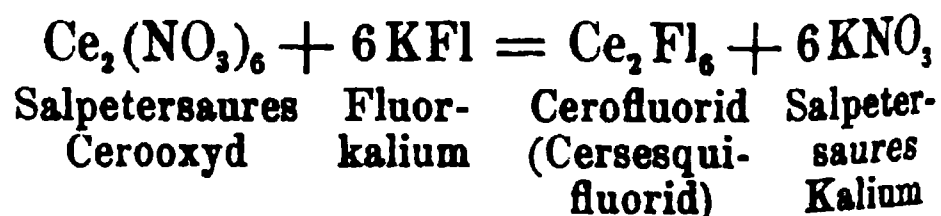
gewonnen<sup>2)</sup>.

Aus wässerigen, über Schwefelsäure konzentrierten Lösungen kristallisiert dasselbe in wasserhaltigen, vierseitigen Säulen von der Zusammensetzung:  $\text{Ce}_2\text{Cl}_6 + 15\text{H}_2\text{O}$ ; in wässriger Lösung wird es beim Kochen vollständig zerlegt und zwar gemäss der Gleichung:



in schwerlösliches Ceroxychlorid verwandelt. Mit Platinchlorid und Goldchlorid bildet es gut kristallisierende Doppelchloride<sup>3)</sup>.

5). Das Cerofluorid oder Cersesquifluorid =  $\text{Ce}_2\text{F}_6$  scheidet sich auf Zusatz von Alkalifluoridlösung zu wässerigen Cerosalzlösungen, z. B. aus einer Ceronitratlösung entsprechend der Gleichung:



als unlösliche weisse Gallerte aus, die zu einer harten Masse eintrocknet, welche auch nach längerem Aufbewahren über Schwefelsäure das wasserhaltige Salz:  $\text{Ce}_2\text{F}_6 + \text{H}_2\text{O}$  darstellt<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1171.

<sup>2)</sup> „ „ 1172.

<sup>3)</sup> „ „ 1173.

<sup>4)</sup> „ die Erkl. 1174--1176.

**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

Bemerkt sei hier nur:

- 1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den **sofortigen und dauernden** Gebrauch zu gestatten.
- 2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.
- 3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.
- 4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft
- 5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.
- 6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.
- 7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch für Lehrer und Examinatoren, das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch für Fachleute und Techniker jeder Art.**
- 8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

 Das vollständige

## **Inhaltsverzeichnis** **der bis jetzt erschienenen Hefte**

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

---

**Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.**

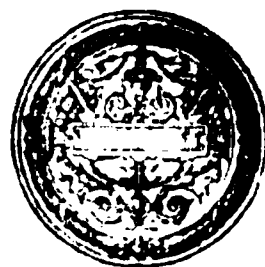




V. 2230  
966. Heft.

Preis  
des Heftes  
**85 Pf.**

**Chemie**  
und chemische Technologie.  
Zweiter Band.  
Forts. v. Heft 955. — Seite 369—384.



**Vollständig gelöste**  
**Aufgaben-Sammlung**

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —  
mit  
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten  
erläutert durch

**viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,**  
aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Straßsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen etc. etc

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.  
zum einzig richtigen und erfolgreichen  
Studium, zur Forthilfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung  
der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse  
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

**Chemie und chem. Technologie**

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Zweiter Band.

Fortsetzung von Heft 955. — Seite 369—384.

**Inhalt:**

Ueber das Cerium. — Ueber das Lanthan. — Ueber das Didym. — Schwere Metalle oder Schwermetalle. —  
Ueber die unedlen Metalle. — Ueber das Mangan. — Ueber die Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff. —  
Ueber die Verbindungen des Mangans mit Wasserstoff und Sauerstoff.

Stuttgart 1891.

Verlag von Julius Maier.

**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

# PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25 S. pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen, etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkheit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teiles der mathematischen Disziplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit übrig bleibt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehalten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schul-Unterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapitale lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

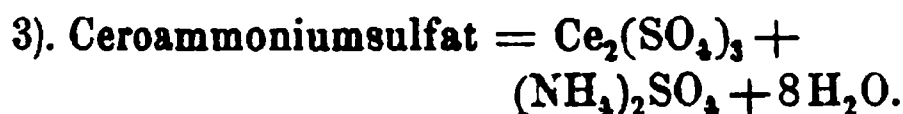
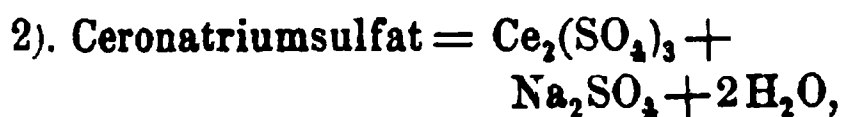
Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

**Stuttgart.**

**Die Verlagshandlung.**

**Erkl. 1177.** Auf der Umwandlung des leicht-löslichen achtfachgewässerten Cerosulfats in sehr schwer lösliches fünffachgewässertes Salz beim Kochen in wässriger Lösung beruht eine Methode zur Reindarstellung von Cerverbindungen.

**Erkl. 1178.** Von den Doppelsulfaten des Cerosulfats sind die folgenden näher untersucht:



Ersteres Salz, welches beim Vermischen der wässrigen Lösungen gleichmolekularer Mengen von Cerosulfat und schwefelsaurem Kalium erhalten wird, ist in Wasser schwer löslich, in konzentrierter Kaliumsulfatlösung fast ganz unlöslich. Dasselbe dient zur Abscheidung von Cerium aus Lösungen der drei Ceritmetalle.

**Erkl. 1179.** Alle in Wasser löslichen Cerosalze (z. B. Ceronitrat) zeigen folgende Umsetzungen:

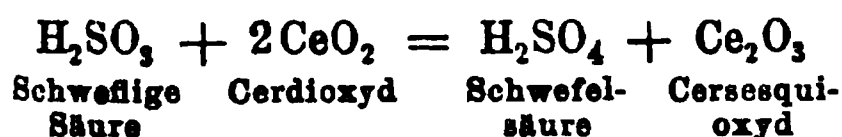
1). Alkalien und Ammoniak scheiden weisses Cerohydrat =  $\text{Ce}_2(\text{OH})_6$  ab, welches an der Luft unter Kohlendioxyd- und Sauerstoffaufnahme sich gelblich färbt;

2). Kohlensaure Alkalien erzeugen einen Niederschlag von Doppelkarbonat, der im Ueberschuss des Fällungsmittels etwas löslich ist;

3). Kaliumsulfatlösung fällt einen weissen Niederschlag von Cerokaliumsulfat, welcher in Wasser schwer, in gesättigter Lösung des benutzten Reagens fast unlöslich ist;

4). Oxalsäure scheidet — auch in sauren Lösungen — weisses, in Wasser schwer lösliches Cerooxalat aus.

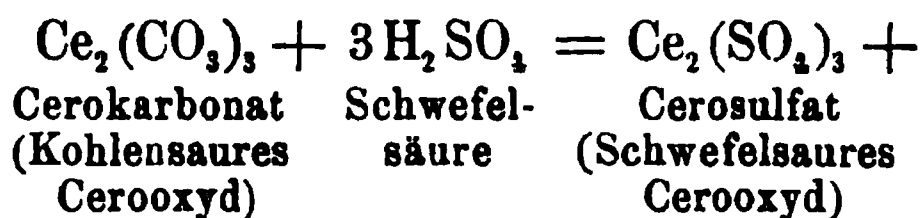
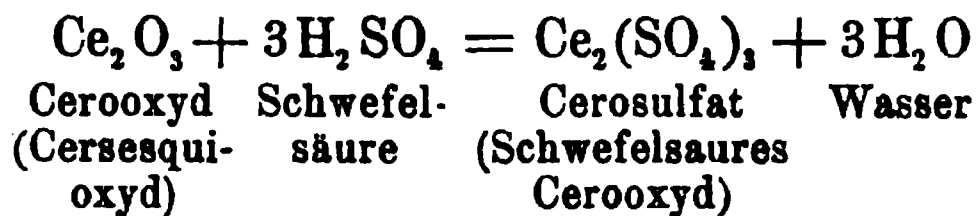
**Erkl. 1180.** Von verdünnten Säuren wird das Cerdioxyd gar nicht angegriffen; erst unter Zusatz gewisser Reduktionsmittel, z. B. Schwefligsäure, wird es von denselben gelöst. Letztere reduziert zunächst entsprechend der Gleichung:



das Cerdioxyd zu Sesquioxyd und dieses wird dann von der betreffenden Säure zu Cerosalz gelöst.

Steffen, Chemie. II.

6). Das Cerosulfat oder schwefelsaure Cerioxyd =  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  wird am einfachsten durch Auflösen von Cerioxyd oder Cerokarbonat in Schwefelsäure erhalten, wobei es sich im Sinne der Gleichungen:

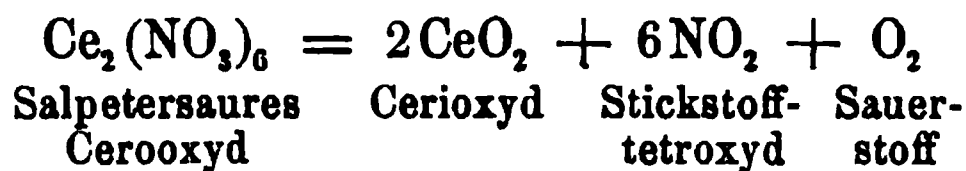


bildet.

Beim vorsichtigen Konzentrieren seiner wässrigen Lösungen scheidet sich dasselbe in prismatischen Kristallen als achtfachgewässertes Salz =  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$  aus. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich, geht aber beim Kochen mit Wasser.<sup>1)</sup> in unlösliches, gleichfalls in Prismen kristallisierendes, fünffachgewässertes Salz:  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  über. Beide lassen sich durch Erhitzen in wasserfreies Salz überführen, welches ein weisses Pulver vom spezifischen Gewicht 3,916 darstellt. Mit Kalium-, Natrium- und Ammoniumsulfat bildet es Doppelsalze<sup>2)</sup>.

b). Ceriverbindungen:

7). Das Cerioxyd oder Cerdioxyd =  $\text{CeO}_2$  wird allgemein beim Glühen der leicht zersetzlichen Cerosalze an der Luft erhalten. Aus Ceronitrat entsteht es z. B. gemäss der Gleichung:



Es hinterbleibt als fast weisse, nur schwach gelblich gefärbte Masse vom spezifischen Gewicht 6,0, welche sich beim Erhitzen orangerot färbt, beim Erkalten aber wieder farblos wird. Wird dasselbe im Wasserstoffstrom zum Glühen

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1177.

<sup>2)</sup> „ die Erkl. 1178 und 1179.

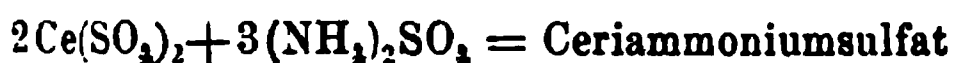


**Erkl. 1185.** Das beim Auflösen von Cerioxyd in Schwefelsäure neben Cerisulfat entstehende Cero-cerisulfat  $= \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  kristallisiert aus konzentrierten wässerigen Lösungen in grossen, rotgefärbten Kristallen des hexagonalen Systems.

**Erkl. 1186.** Von den Doppelsulfaten, welche das schwefelsaure Cerioxyd mit Kalium- und Ammoniumsulfat bildet und die den Formeln:



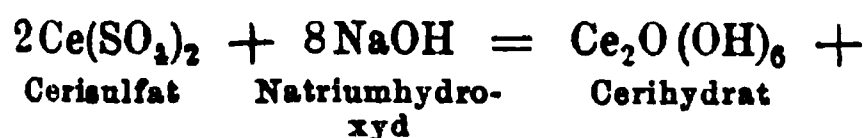
und



entsprechen, entsteht ersteres bei der Einwirkung von schwefelsaurem Cerioxyd auf Kaliumsulfat in angesäuerter wässriger Lösung als gelber kristallinischer Niederschlag. Dasselbe enthält 2 Moleküle Wasser und ist in Kaliumsulfatlösung vollständig unlöslich. Letzteres scheidet sich beim Vermischen der konzentrierten wässerigen Lösungen von Cerisulfat und Ammonsulfat in der Wärme direkt aus und bildet ein gelbbraunes Pulver, das 3 Moleküle Wasser enthält.

**Erkl. 1187.** Ueber das allgemeine Verhalten der Cerisalze gegen chemische Reagentien sei erwähnt, dass dieselben in wässriger Lösung

1). mit Alkalilaugen und Salmiakgeist unter Abscheidung von gelbem Cerihydrat gemäss der Gleichung:



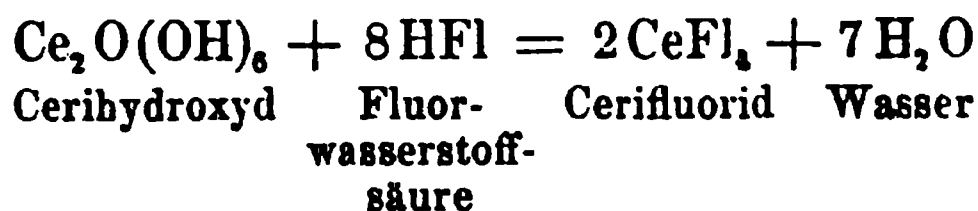
2). mit kohlensauren Alkalien unter Bildung weisser, unlöslicher Niederschläge von unbekannter Zusammensetzung reagieren.

Es ist ferner zu beachten, dass alle Cerisalze — auch in Lösung — stark oxydierend wirken. In konzentrierter Lösung vermag z. B. Cerisulfat leicht schweflige Säure zu Schwefelsäure zu oxydieren, während es selbst entsprechend der Gleichung:

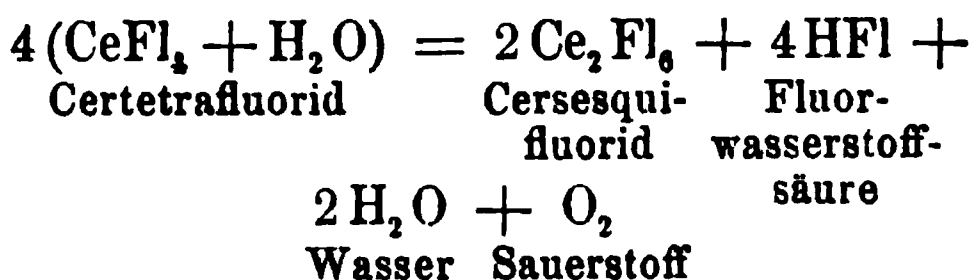


Schwefelsäure

zu Cerosulfat reduziert wird (vgl. Erkl. 1180).

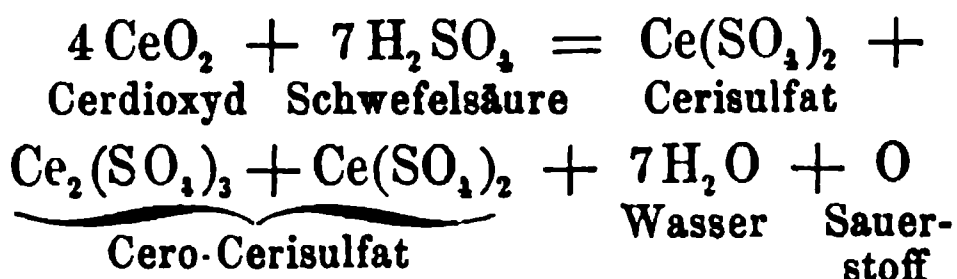


entsteht, bildet ein in Wasser unlösliches gelbes Pulver von der Zusammensetzung:  $\text{CeFl}_6 + \text{H}_2\text{O}$ ; beim Glühen liefert es entsprechend der Gleichung:

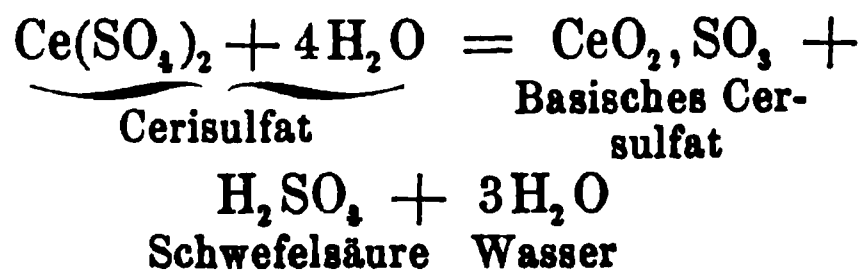


unter Entweichen von Fluorwasserstoff, Wasserdampf und Sauerstoff Cersesquifluorid. Mit Chlorkalium bildet es ein kristallisiertes Doppelfluorid<sup>1)</sup>.

10). Das Cerisulfat oder schwefelsaure Cerioxyd  $= \text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  bildet sich beim Auflösen von Cerdioxyd in Schwefelsäure neben dem Doppelsalz<sup>2)</sup> Cero-Cerisulfat, indem bei der Einwirkung der genannten Säure Reaktion im folgenden Sinne erfolgt:



Beim Konzentrieren einer derartigen Lösung fällt zuerst das Doppelsalz aus und beim weiteren Eindampfen des Filtrats wird das Cerisulfat von der Formel:  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  erhalten. Letzteres bildet ein gelbes Pulver, welches in Wasser mit gelber Farbe leicht löslich ist, dabei aber gemäss der Gleichung:



in basisches Salz zerlegt wird, welches in Wasser sehr schwer löslich ist. Mit Kalium- und Ammoniumsulfatlösung liefert das neutrale Sulfat charakteristische Doppelsalze<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1184.

<sup>2)</sup> „ die Erkl. 1185 und 1186.

<sup>3)</sup> „ Erkl. 1187.



## XI. Ueber das Lanthan.

Symbol = La. Atomgewicht = 138,5. Vierwertig.

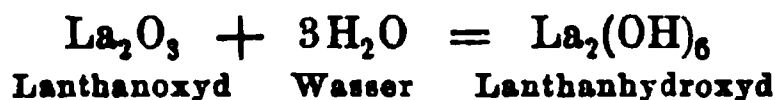
**Frage 255.** Was ist über das Lanthan und seine wichtigeren Verbindungen hervorzuheben?

**Erkl. 1188.** Ueber die Herkunft der Bezeichnung „Lanthan“ für dieses seltenere Element, sowie über das Vorkommen von Lanthanverbindungen in der Natur vergl. die Erkl. 1164 bis 1166. Ausser im Cerit, Gadolinit und Orthit findet sich das Lanthan noch im Lanthanit, welcher ein wasserhaltiges Karbonat von der Formel:  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$  darstellt und in Pennsylvanien vorkommt.

Die bei der Abscheidung des Cers aus dem Cerit erhaltenen Filtrate dienen zur Gewinnung von Lanthan und Didym, deren vollständige Trennung sehr mühsam ist. Durch Behandeln der genannten Flüssigkeiten mit Schwefelsäure werden beide in ihre Sulfate verwandelt und diese durch Eindampfen, Auskristallisieren lassen u. s. w. abgeschieden. Von denselben ist nun das schwefelsaure Lanthan in heissem Wasser viel schwerer löslich als das Didymsulfat, und auf dieser Eigenschaft beruht eine sehr häufig benutzte Methode der Trennung beider Elemente.

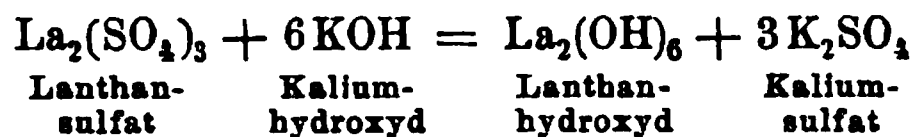
**Erkl. 1189.** Lanthandioxyd =  $\text{La}_2\text{O}_3$ , welches dem Cerioxyd ( $\text{CeO}_2$ ) entspräche, ist in reinem Zustande nicht bekannt, während das Lanthanoxyd von der Formel:  $\text{La}_2\text{O}_3$  sicher existiert. Das aus diesem letzteren leicht darstellbare Lanthanhydroxyd =  $\text{La}_2(\text{OH})_6$  entsteht

1). beim Uebergiessen des Oxyds mit Wasser, wobei dasselbe entsprechend der Gleichung:



unter Aufnahme von Wasser ins Hydroxyd übergeführt wird;

2). auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge zu den Lanthansalzlösungen, z. B. aus einer Lösung von schwefelsaurem Lanthan mittelst Kaliumhydroxyd gemäss der Gleichung:



Im letzteren Falle scheidet es sich als farblose Gallerte aus, welche in Wasser etwas löslich ist und beim Trocknen in ein zartes weisses Pulver übergeht. Es reagiert stark alkalisch und nimmt an der Luft schnell Kohlendioxyd auf, wobei es in kohlen-saures Salz =  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$  übergeht.

**Erkl. 1190.** Die Salze des Lanthans, welche im allgemeinen farblos und nur dann

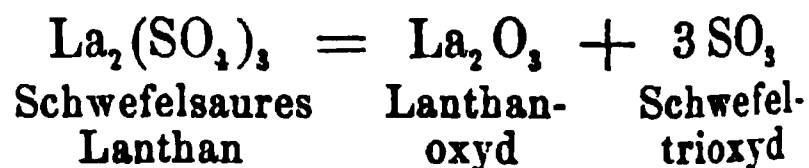
**Antwort.** Analog dem Cerium, ist das Lanthan<sup>1)</sup> in metallischem Zustande leicht durch Elektrolyse eines zusammen-geschmolzenen Gemenges von Lanthan-chlorid und Natriumchlorid zu erhalten.

Es bildet eine bleigraue Masse vom spezifischen Gewicht 6,05—6,2, gleicht im allgemeinen dem Cerium, unterscheidet sich aber von letzterem erstens durch seine geringere Beständigkeit an der Luft, indem es auch an trockener Luft infolge oberflächlicher Oxydation rasch stahl-blauen Glanz annimmt, zweitens durch seine leichtere Löslichkeit in konzentrierter Salpetersäure. In seinem sonstigen chemischen Verhalten entspricht es durchaus dem Cerium. Die gleiche Analogie besteht auch zwischen den Verbindungen des letzteren Metalls und denen des Lanthans, die sich von dem Lanthanoxyd<sup>2)</sup> =  $\text{La}_2\text{O}_3$  ableiten und den Cerverbindungen entsprechen.

Von Wichtigkeit sind die folgenden Lanthanverbindungen:

- a). Lanthanoxyd =  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,
- b). Lanthanchlorid =  $\text{La}_2\text{Cl}_6$ ,
- c). Schwefelsaures Lanthan =  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ .

1). Das Lanthanoxyd<sup>2)</sup>  $\doteq \text{La}_2\text{O}_3$  hinterbleibt beim Glühen der sauerstoffhaltigen Lanthansalze; z. B. wird schwefelsaures Lanthan bei Glühhitze unter Abspaltung von Schwefeltrioxyd gemäss der Gleichung:



in das Oxyd übergeführt.

Dieses bildet ein weisses Pulver vom spezifischen Gewicht 6,53 und verbindet sich mit Wasser, ähnlich den Erdalkali-metalloxyden, unter freiwilligem Erwärmen zu Lanthanhydroxyd entsprechend der Gleichung:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1188.

<sup>2)</sup> „ „ 1189.



gefärbt sind, wenn die betreffende Säure Färbung besitzt, sind von süßem, etwas zusammenziehendem Geschmack.

**Erkl. 1191.** Da das wasserhaltige Lanthanchlorid beim Eindampfen seiner Lösungen Zersetzung erleidet, so kann auf diesem Wege wasserfreies Chlorid nicht erhalten werden. Um dieses darzustellen, verdampft man zweckmässig eine wässrige Auflösung gleichmolekularer Mengen von Lanthanchlorid und Salmiak zur Trockne und glüht darauf den aus Lanthanchlorid und Chlorammonium bestehenden Rückstand, wobei sich letzteres verflüchtigt, während ersteres in reiner wasserfreier Form zurückbleibt.

**Erkl. 1192.** Das Lanthanbromid =  $\text{La}_2\text{Br}_6$ , welches durch Auflösen von Lanthanoxyd in wässriger Bromwasserstoffsäure erhalten wird, kristallisiert beim Eindampfen seiner Lösungen in farblosen, wasserhaltigen Kristallen von der Zusammensetzung:  $\text{La}_2\text{Br}_6 + 14\text{H}_2\text{O}$ . Es ist in Wasser und Weingeist leicht löslich.

**Erkl. 1193.** Lanthanfluorid =  $\text{La}_2\text{F}_6$  scheidet sich auf Zusatz von Flusssäure zu Lanthansalzlösungen als Gallerte aus, welche beim Trocknen noch 1 Molekul Wasser enthält.

**Erkl. 1194.** Von den Doppelsulfaten des Lanthans sind die folgenden näher untersucht:

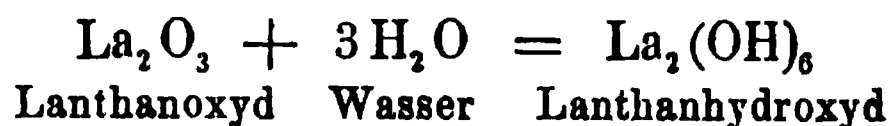
- 1). Lanthankaliumsulfat =  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{K}_2\text{SO}_4$ ,
- 2). Lanthannatriumsulfat =  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,
- 3). Lanthanammoniumsulfat =  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ .

Diese Doppelsalze, welche beim Vermischen der betreffenden schwefelsauren Salze in wässriger Lösung entstehen, sind in Wasser schwer löslich.

**Erkl. 1195.** Salpetersaures Lanthan =  $\text{La}_2(\text{NO}_3)_6$ , welches beim Auflösen des Oxyds in verdünnter Salpetersäure und Eindampfen der so entstandenen Lösung erhalten wird, kristallisiert mit 12 Molekulan Wasser in farblosen, triklinen Säulen. Das kohlen-saure Lanthan =  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$  entsteht durch doppelte Umsetzung zwischen Lanthansalzen und neutralem kohlen-saurem Natrium in Form eines weissen Niederschlags, welcher nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  noch 1 Molekul Wasser enthält.

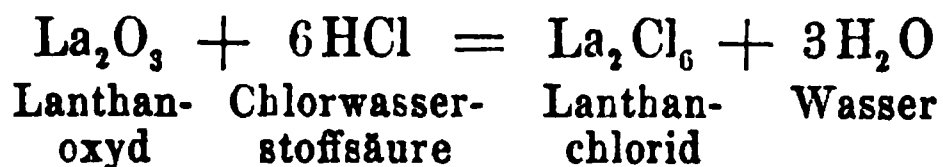
**Erkl. 1196.** Die Lanthansalze werden in wässriger Lösung gleich den Cerosalzen

- 1). von Natron- oder Kalilauge unter Abscheidung von Lanthanhydroxyd,
- 2). von kohlen-sauren Alkalien unter Bildung von unlöslichem kohlen-sauren Salz und
- 3). von Kaliumsulfat unter Ausfällung von schwerlöslichem Doppelsulfat zerlegt.



Von Säuren wird es unter Ueberführung in die entsprechenden Salze<sup>1)</sup> gelöst. Beim Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure entsteht

2). Das Lanthanchlorid oder Chlorlanthan =  $\text{La}_2\text{Cl}_6$ , dessen Bildung der Gleichung:

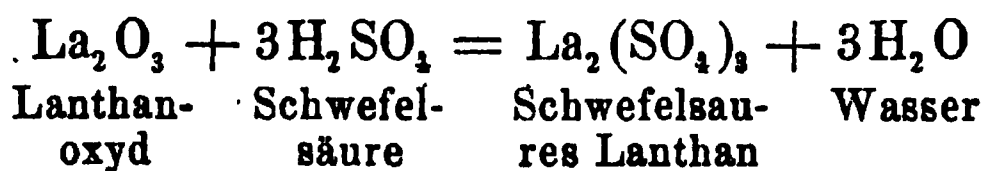


entspricht.

Aus konzentrierten wässrigen Lösungen kristallisiert dasselbe in farblosen, grossen, triklinen wasserhaltigen Kristallen<sup>2)</sup>, welche die Zusammensetzung:  $\text{La}_2\text{Cl}_6 + 15\text{H}_2\text{O}$  besitzen und in Wasser, sowie Alkohol leicht löslich sind.

Seine Doppelsalze mit Platinchlorid und Goldchlorid gleichen denen des Cerochlorids völlig<sup>3)</sup>.

3). Das schwefelsaure Lanthan oder Lanthansulfat =  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  entsteht in wässriger Lösung beim Auflösen von Lanthanoxyd in verdünnter Schwefelsäure gemäss der Gleichung:



und scheidet sich aus konzentrierter Lösung in glänzenden, hexagonalen, wasserhaltigen Nadeln von der Zusammensetzung:  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$  aus. Diese sind in Wasser ziemlich leicht löslich und verwandeln sich bei  $240^\circ$  in wasserfreies Salz, welches sich in Wasser noch leichter als das wasserhaltige löst. Mit schwefelsauren Alkalien bildet das Lanthansulfat kristallisierbare Doppelsulfate<sup>4)</sup>, welche in Wasser schwer löslich sind<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1190.

<sup>2)</sup> „ „ 1191.

<sup>3)</sup> „ „ die Erkl. 1192 und 1193.

<sup>4)</sup> „ „ Erkl. 1194.

<sup>5)</sup> „ „ die Erkl. 1195 und 1196.

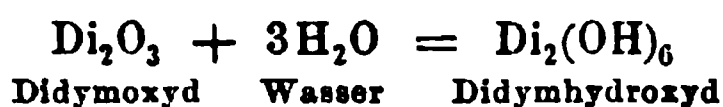
## XII. Ueber das Didym.

Symbol = Di. Atomgewicht = 145,9. Vierwertig.

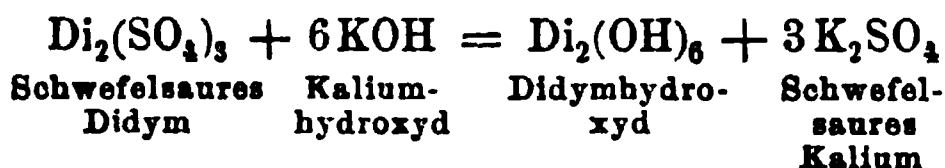
**Frage 256.** Was ist von dem metallischen Didym und seinen Verbindungen als wichtig anzuführen?

**Erkl. 1197.** Ueber die Herkunft der Bezeichnungsweise „Didym“ und das Vorkommen der Didymverbindungen in der Natur vergl. die Erkl. 1164—1166.

**Erkl. 1198.** Das Didymhydroxyd =  $\text{Di}_2(\text{OH})_6$ , welches durch längeres Kochen von Didymoxyd mit Wasser entsprechend der Gleichung:



gewonnen wird, entsteht in einfacherer Weise auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge zu den wässerigen Lösungen der Didymsalze; aus Didymsulfatlösung wird z. B. durch Kalilauge das Didym gemäss der Gleichung:

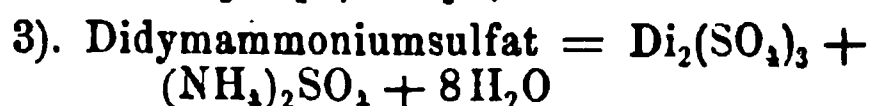
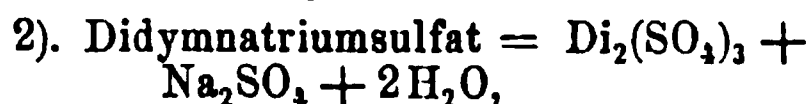


als Didymhydroxyd ausgefällt und zwar in Form einer hellroten Gallerte, welche sich beim Trocknen in ein dunkelrotes Pulver verwandelt.

**Erkl. 1199.** Sämtliche Didymsalze besitzen rosenrote, zum Teil rotviolette Farbe und süssen zusammenziehenden Geschmack.

**Erkl. 1200.** Das Didymbromid kristallisiert beim Eindampfen einer Lösung von Didymoxyd in wässriger Bromwasserstoffsäure in grossen violetten Kristallen von der Zusammensetzung:  $\text{Di}_2\text{Br}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$ . Didymfluorid ist dem Lanthanfluorid ähnlich und entsteht als rötlicher Niederschlag ( $\text{Di}_2\text{F}_6 + \text{H}_2\text{O}$ ) auf Zusatz von Fluorwasserstoffsäure zu den Didymsalzen. Jodwasserstoffsäures Didym ist nicht bekannt.

**Erkl. 1201.** Die Doppelsalze des schwefelsauren Didyms mit den Alkalisulfaten von der Zusammensetzung:



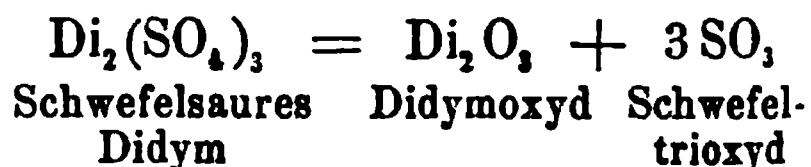
gleichen völlig denen des schwefelsauren Lanthans und sind, wie diese, in Wasser schwer löslich.

**Antwort.** Das metallische Didym<sup>1)</sup>, in gleicher Weise wie die ihm ähnlichen Elemente: Cer und Lanthan durch Elektrolyse von Chlordidym gewonnen, besitzt hellgelbe Farbe und das spezifische Gewicht 6,544. An der Luft oxydiert es sich sehr leicht und verhält sich gegen Wasser und Säuren genau wie das Cer.

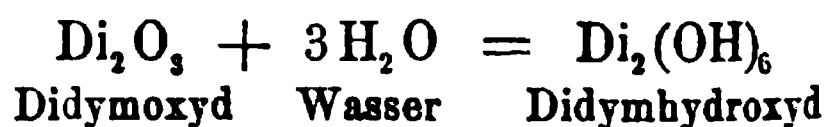
Von wichtigeren Verbindungen des Didyms seien erwähnt:



1). Das Didymoxyd =  $\text{Di}_2\text{O}_3$ , welches durch Glühen der sauerstoffhaltigen Salze des Didyms, z. B. aus Didymsulfat im Sinne der Gleichung:

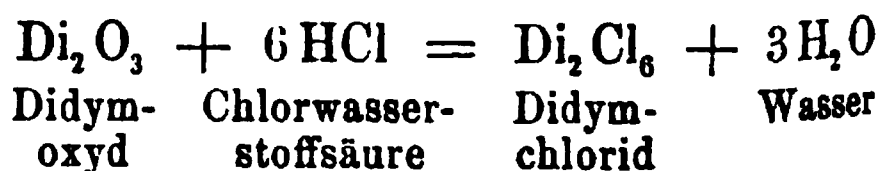


erhalten wird, bildet ein weisses Pulver vom spezifischen Gewicht 6,64—6,85 und geht — aber erst beim mehrtägigen Erwärmen mit Wasser — in Didymhydroxyd<sup>2)</sup> =  $\text{Di}_2(\text{OH})_6$  nach folgender Gleichung über:



Von verdünnten Säuren wird es leicht in die entsprechenden Salze<sup>3)</sup> übergeführt.

2). Das Didymchlorid oder Chlordidym =  $\text{Di}_2\text{Cl}_6$  entsteht als wässrige Auflösung beim Behandeln von Didymoxyd mit Chlorwasserstoffsäure gemäss der Gleichung:



und kristallisiert beim Eindampfen einer so gewonnenen (rosarotgefärbten) Lösung in blauvioletten, monoklinen Tafeln von

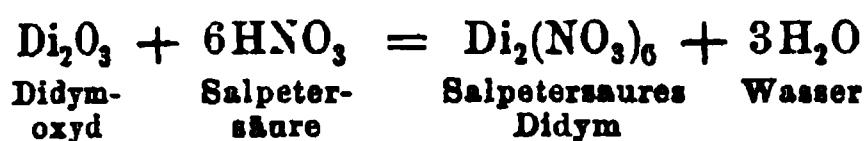
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1197.

<sup>2)</sup> „ „ 1198.

<sup>3)</sup> „ „ 1199.

**Erkl. 1202.** Von sonstigen Salzen des Didyms seien Didymnitrat =  $\text{Di}_2(\text{NO}_3)_6$  und Didymkarbonat =  $\text{Di}_2(\text{CO}_3)_3$  erwähnt.

Ersteres entsteht beim Auflösen von Didymoxyd in verdünnter Salpetersäure gemäss der Gleichung:

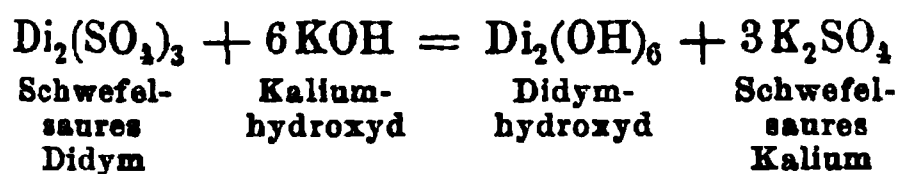


und hinterbleibt beim Eindampfen der so entstandenen Lösungen in violetten, triklinen Prismen von der Zusammensetzung:  $\text{Di}_2(\text{NO}_3)_6 + 12\text{H}_2\text{O}$ .

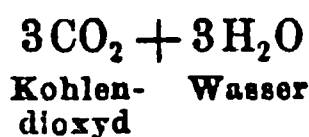
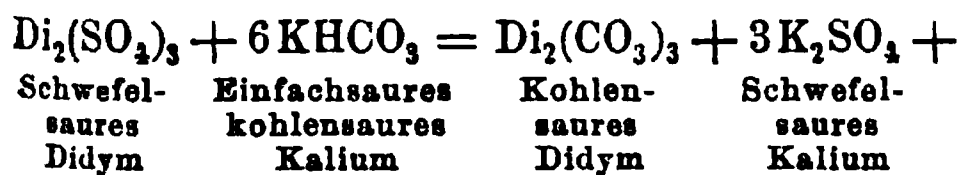
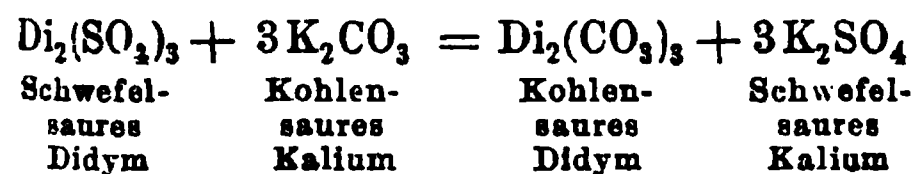
Das kohlensaure Didym =  $\text{Di}_2(\text{CO}_3)_3$  scheidet sich beim Vermischen von Didymsalzlösungen mit neutralen oder einfachsauren Alkalikarbonaten als wasserhaltiger flockiger, rosenroter Niederschlag aus, welcher nach dem Trocknen über Schwefelsäure noch 6 Moleküle Wasser enthält.

**Erkl. 1203.** Die Didymsalze (z. B. Didymsulfat) reagieren in wässriger Lösung

a). mit Kali- und Natronlauge unter Abscheidung von weissem unlöslichem, gallertartigem Didymhydroxyd im Sinne der Gleichung:

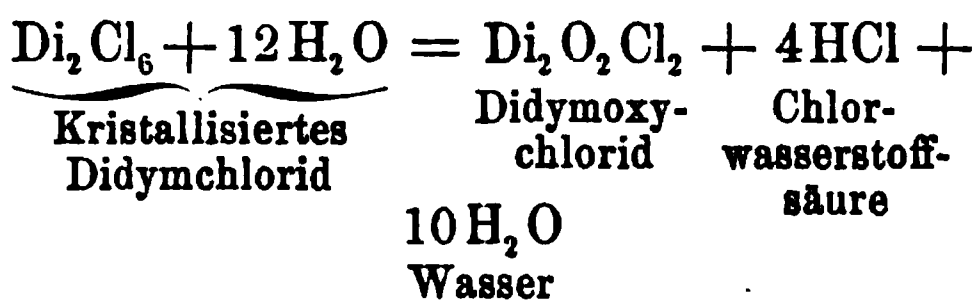


b). mit Lösungen der neutralen oder einfachsauren Alkalikarbonate unter Bildung von unlöslichem kohlensaurem Didym entsprechend den Gleichungen:



**Erkl. 1204.** Erwähnt sei, dass die Spektralanalyse von höchster Bedeutung gerade für die obigen Elemente der Gadolinit- und Ceriterde ist, da durch sie die einzige Methode gegeben ist, die Verbindungen der betreffenden Metalle auf ihre Reinheit in schärfster Weise zu prüfen. Charakteristisch ist ferner für die Lösungen der Erbium- und Didymsalze die Eigenschaft, bestimmte Strahlen zu absorbieren und deshalb ein durch dunkle Linien unterbrochenes Spektrum zu liefern, wie es in ähnlicher Weise für die Gase gilt.

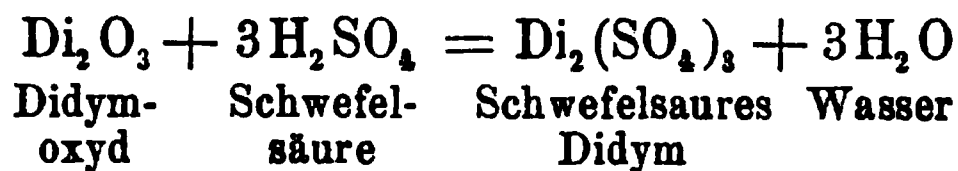
der Zusammensetzung:  $\text{Di}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$ . Dieselben zerfliessen an der Luft rasch und sind in Wasser, sowie Alkohol leicht löslich. Beim Eindampfen seiner wässrigen Lösungen zur Trockne erleidet es Zersetzung, indem entsprechend der Gleichung:



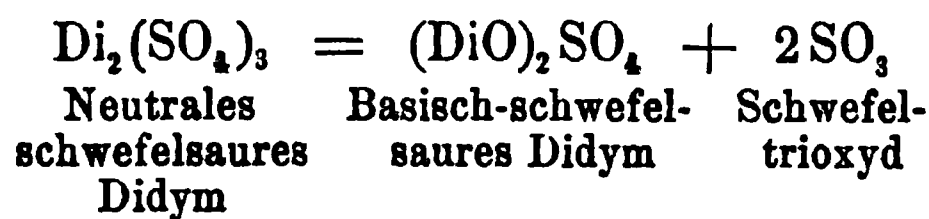
unter Freiwerden von Chlorwasserstoff Didymoxychlorid gebildet wird.

Seine Doppelverbindungen mit Gold- und Platinchlorid entsprechen genau denen des Cers und Lanthans<sup>1)</sup>.

3). Das schwefelsaure Didym oder Didymsulfat =  $\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3$  kristallisiert aus seinen wässrigen (rosaroten) Lösungen, welche durch Auflösen von Didymoxyd in verdünnter Schwefelsäure gemäss der Gleichung:



erhalten werden, beim Eindampfen oder Eindunstenlassen in glänzenden, rosaroten, monoklinen Kristallen von der Zusammensetzung:  $\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Bei 200° verwandelt es sich in das ebenfalls rosarote, wasserfreie Salz, welches in kaltem Wasser leichter als in heissem löslich ist. Durch Erhitzen auf Hellrotglut geht das wasserfreie Salz entsprechend der Gleichung:



in basisch-schwefelsaures Didym =  $(\text{DiO})_2\text{SO}_4$  über, welches weiss gefärbt und in Wasser unlöslich ist.

Mit den Alkalisulfaten bildet das neutrale schwefelsaure Didym eine Reihe von Doppelsulfaten, die denen des Cers und Lanthans gleichen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1200.

<sup>2)</sup> „ die Erkl. 1201—1204.

## B. Schwere Metalle oder Schwermetalle.

**Frage 257.** Welche allgemeinen Eigenschaften sind für die Schwermetalle charakteristisch?

**Erkl. 1205.** Von den unedlen Metallen zeigen Blei, Wismut und Kupfer insofern ein abweichendes Verhalten, als dieselben nicht die Eigenschaft besitzen, Wasser zu zersetzen. Die Einwirkung des Bleis auf Wasser findet stets unter Mitwirkung von Sauerstoff aus der Luft statt, während dieses Metall für sich allein keinerlei Einwirkung auf das Wasser ausübt.

**Erkl. 1206.** Die geringe Affinität der edlen Metalle zum Sauerstoff spricht sich in der Eigenschaft ihrer Oxyde, beim Erhitzen Sauerstoff abzugeben und in die Metalle überzugehen, gleichfalls aus.

**Antwort.** Die schweren Metalle oder Schwermetalle besitzen ein spezifisches Gewicht von über 5 und sind danach benannt. Entsprechend ihren Haupteigenschaften werden sie in zwei Gruppen gesondert:

- 1). unedle Metalle,
- 2). edle Metalle.

Die unedlen Metalle <sup>1)</sup> nehmen beim Erhitzen an der Luft Sauerstoff auf (werden oxydiert) und vermögen das Wasser beim Glühen oder bei Gegenwart von Säuren zu zersetzen. Dagegen besitzen die edlen Metalle <sup>2)</sup>, welche seltener vorkommen als die unedlen, nur geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff, indem sie sich an der Luft beim Glühen teils überhaupt nicht, teils nur wenig verändern (oxydieren). Von letzteren wird ferner das Wasser nicht zersetzt weder bei höherer Temperatur noch unter Mitwirkung von Säuren.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1205.

<sup>2)</sup> „ „ 1206.

### a). Ueber die unedlen Metalle.

#### I. Ueber das Mangan.

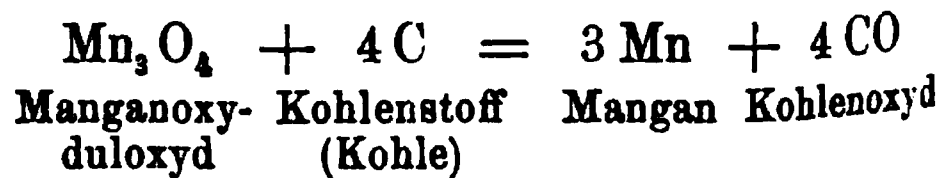
Symbol = Mn. Atomgewicht = 55. Vierwertig.

**Frage 258.** Wie wird metallisches Mangan dargestellt und welche Eigenschaften besitzt dasselbe?

**Erkl. 1207.** Die Bezeichnung „Mangan“ rührt von „Magnesia nigra“, welchen Namen in früherer Zeit der Braunstein allgemein führte, her, weil genanntes Mineral damals mit dem Magneteseisenstein identifiziert wurde, obgleich dasselbe nicht magnetische Eigenschaften annimmt. Nachdem dies erkannt und der Beweis erbracht war, dass dasselbe eisenfrei sei, nannte man es Pseudomagnes, d. h. falschen Magnet. 1774 entdeckten *Scheele* und *Bergmann*, dass in demselben eine neue Erde (Oxyd) enthalten sei, und kurze Zeit darauf gelang es *Gahn*, aus letzterer

**Antwort.** Das metallische Mangan <sup>1)</sup> kann unter anderem gewonnen werden:

1). durch Reduktion der Manganoxyde, z. B. des Manganoxyduloxys =  $Mn_2O_3$ , mittelst Kohle bei Weissglühhitze gemäss der Gleichung:



2). durch Glühen von Manganchlorür

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1207 und 1208.

das Metall abzuscheiden, welches anfänglich Magnesium bezeichnet wurde, später jedoch, als in der Talkerde (Magnesia) ein neues Element aufgefunden wurde und für dieses die naturgemässe entsprechende Bezeichnung „Magnesium“ in Gebrauch kam, den Namen „Manganesium oder Manganium“ erhielt, welcher im Deutschen zu „Mangan“ verkürzt wurde.

**Erkl. 1208.** Verbindungen des Mangans finden sich in der Natur weit verbreitet und werden, weil sie bergmännisch gewonnen werden, Manganerze genannt. Von diesen besitzt die grösste Wichtigkeit der Braunstein oder Pyrolusit, welcher das Mangandi- oder -superoxyd =  $\text{MnO}_2$  darstellt, in rhombischen Kristallen oder in blätterigen, faserigen bis dichten Massen sehr verbreitet und meist in grossen Mengen vorkommt. Dahin gehört ferner der quadratisch kristallisierende Braunit =  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , der rhombische Manganit =  $\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ , der quadratisch kristallisierende Hausmannit =  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  und der Psilomelan, welcher als ein Gemenge von Mangansuperoxyd, Manganoxydul, Baryumoxyd und Kaliumoxyd zu betrachten ist. Zur Unterscheidung dieser Erze dienen die Farbe des kristallisierten oder dichten Minerals und diejenige des pulverisierten Minerals.

Ausserdem begleitet das Mangan in seinen Verbindungen fast stets die Eisenerze, bedingt die Färbung verschiedener Mineralien, denen es nur in Spuren beigemischt ist und findet sich immer in der Ackerkrume, von welcher es in gewisse Pflanzen übergeht (Weizen, Buchen u. s. w.).

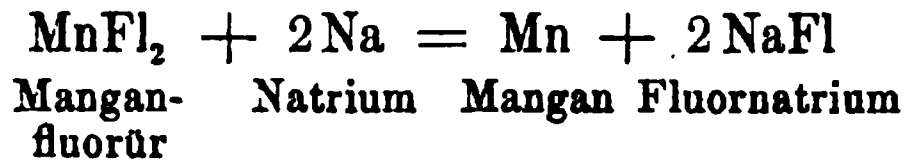
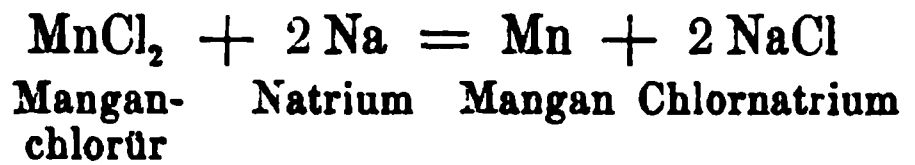
**Erkl. 1209.** Obgleich das Mangan in seinem Aussern und in seinem chemischen Verhalten dem Eisen sehr ähnlich ist, vermag es nicht, wie dieses, magnetisch zu werden.

**Erkl. 1210.** Vermöge seiner bedeutenden Härte ist das metallische Mangan befähigt, selbst Stahl zu ritzen und Glas zu schneiden.

**Erkl. 1211.** Das Mangan lässt sich mit der Feile leicht bearbeiten, ist aber infolge seiner Sprödigkeit nicht hämmerbar und besitzt in hohem Grade die Eigenschaft, Politur anzunehmen.

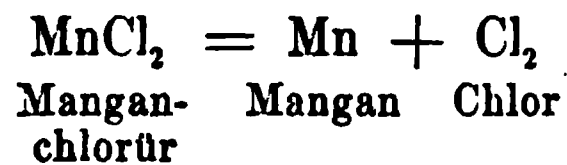
**Erkl. 1212.** Bereits unter dem Einfluss der atmosphärischen Feuchtigkeit verwandelt sich das metallische Mangan in Manganoxydhydrat, verhält sich also auch in dieser Hinsicht ähnlich dem Eisen, das sich an feuchter Luft ebenfalls mit einem Ueberzug von Eisenoxydhydrat bedeckt, welchen Vorgang man allgemein als „Rosten des Eisens“ bezeichnet.

oder Manganfluorür mit metallischem Natrium, wobei beide Verbindungen ihr Halogen unter Bildung von Chlor- bzw. Fluornatrium abgeben, während gemäss den Gleichungen:



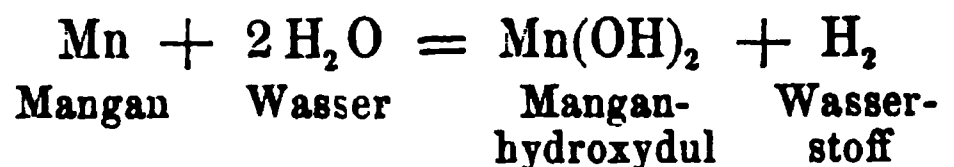
metallisches Mangan als zusammengesetzte Masse zurückbleibt, sie sich mittelst Wasser leicht von den nebenher entstandenen Haloidsalzen befreien lässt;

3). durch elektrolytische Zerlegung von Manganchlorür, wobei letzteres entsprechend der Gleichung:



in seine Bestandteile: Mangan und Chlor zerfällt.

Das Mangan besitzt in metallischem Zustand — ähnlich dem Gusseisen <sup>1)</sup> — grauweisse Farbe und das spezifische Gewicht 7,13—7,20. Es ist sehr hart <sup>2)</sup>, spröde und äusserst schwer schmelzbar. An feuchter Luft wird es leicht oxydiert <sup>3)</sup>, indem es unter Sauerstoffaufnahme zunächst auf der Oberfläche gelb-violett anläuft, allmählich aber vollständig in pulverförmiges schwarzes Oxyd =  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , bzw. ein Hydrat desselben übergeht. In Berührung mit Wasser zersetzt es letzteres unter Wasserstoffentwicklung bereits bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Kochen, und verwandelt sich nach der Gleichung:



zunächst in weisses Oxydulhydrat, welches jedoch sofort weiter zu Manganoxydhydrat oxydiert <sup>4)</sup> wird gemäss der Gleichung:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1209.

<sup>2)</sup> „ die Erkl. 1210 und 1211.

<sup>3)</sup> „ Erkl. 1212.

<sup>4)</sup> „ „ 1213.

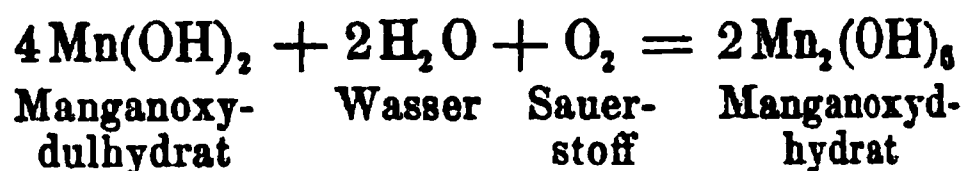


**Erkl. 1213.** Wenn metallisches Mangan unverändert aufbewahrt werden soll, so muss dasselbe entweder — ähnlich dem Kalium — unter Steinöl gelegt oder in Glasröhrchen eingeschmolzen werden.

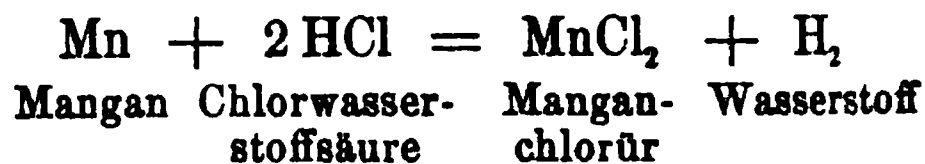
**Erkl. 1214.** Das Kupfermangan wird durch Erhitzen eines Gemenges von Kupfer, Manganoxyd und Kohle dargestellt; es ist eine sehr dehnbare, weiss bis rosa gefärbte Masse, welche sehr politurfähig ist und zur Herstellung architektonischer Gegenstände häufiger benutzt wird.

Eine ausser Mangan und Kupfer noch Zink enthaltende Legierung bildet das sog. Manganeusilber.

Das Eisenmangan oder Ferromangan spielt eine wichtige Rolle im Hochofenprozess bei der Abscheidung des Eisens aus seinen Erzen.



Von Säuren wird es unter Bildung von Manganoxydulsalzen aufgelöst, so löst es sich z. B. in Chlorwasserstoffsäure leicht, indem es gemäss der Gleichung:



unter Freiwerden von Wasserstoff in Manganchlorür übergeht.

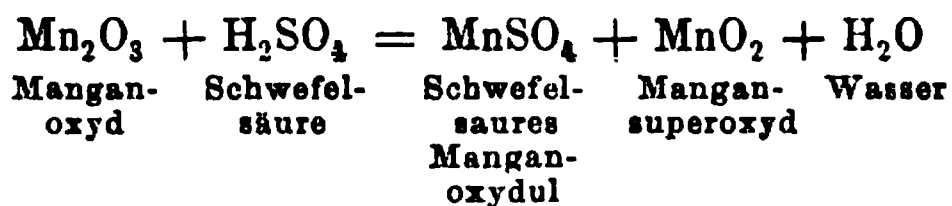
Während das Mangan als solches keine technische Verwendung findet, werden verschiedene Legierungen<sup>1)</sup> desselben vielfach dargestellt, wie z. B. diejenigen mit Eisen (Ferromangan), mit Kupfer (Kupfermangan), mit Kupfer und Zink (Manganeusilber).

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1214.

## 108). Ueber die Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff.

**Frage 259.** Was ist über die Sauerstoffverbindungen des Mangans anzuführen?

**Erkl. 1215.** Da das Manganoxyd =  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  quadratisch kristallisiert (als sogen. Braunit), während die analogen Oxyde (Sesquioxyde), wie Aluminiumoxyd als Rubin, Saphir u. s. w. hexagonal-rhomboedrisch kristallisieren, und da dasselbe von verdünnten Säuren (Schwefel- und Salpetersäure) unter Abscheidung von Mangandioxyd zerlegt, von verdünnter Schwefelsäure z. B. gemäss der Gleichung:



in Mangandioxyd und Manganoxydulsulfat =  $\text{MnSO}_4$  verwandelt wird, so wird von verschiedenen Chemikern das Manganoxyd als Doppelverbindung von Mangandioxyd und Manganoxydul ( $\text{Mn}_2\text{O}_3 = \text{MnO}_2 + \text{MnO}$ ) betrachtet.

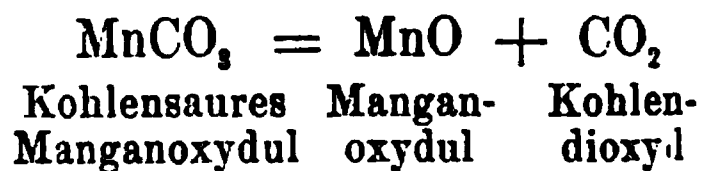
Ein gleiches Verhalten gegen verdünnte Säuren zeigt auch das Manganoxyduloxyd ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), indem es von verdünnter Schwefelsäure z. B. entsprechend der Gleichung:

**Antwort.** Die folgenden Sauerstoffverbindungen (Manganoxye) sind eingehend untersucht:

- a). Manganoxydul =  $\text{MnO}$ ,
- b). Manganoxyd<sup>1)</sup> =  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,
- c). Manganoxyduloxyd =  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,
- d). Mangansuperoxyd =  $\text{MnO}_2$ ,
- e). Manganheptoxyd =  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ .

1). Das Manganoxydul oder Manganoxyd =  $\text{MnO}$  entsteht<sup>2)</sup>

a). beim Glühen von kohlensaurem Manganoxydul unter Luftabschluss<sup>3)</sup> im Sinne der Gleichung:

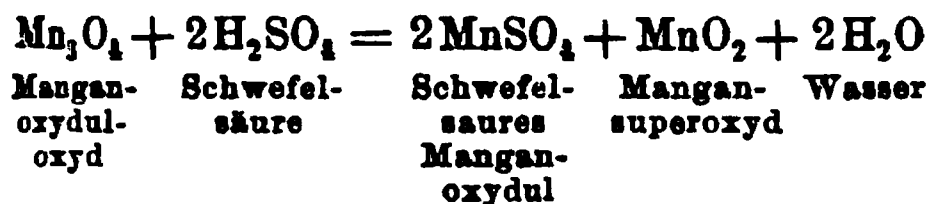


<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1215.

<sup>2)</sup> „ „ 1216.

<sup>3)</sup> „ „ 1217.

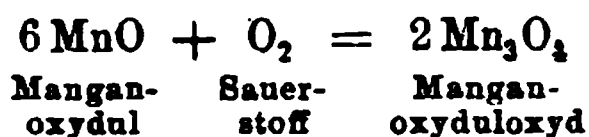




in 2 Molekule Manganoxydulsulfat und 1 Molekul Mangansuperoxyd verwandelt wird. Da dasselbe ferner als Hausmannit quadratisch und nicht wie die analogen Verbindungen der Formel:  $\text{R}_2\text{O}_3$  (z. B.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  = Magneteisenstein) regulär kristallisiert, so kann dasselbe auch als Doppelverbindung von Mangandioxyd und Manganoxydul aufgefasst werden ( $\text{Mn}_3\text{O}_4 = \text{MnO}_2 + 2\text{MnO}$ ).

**Erkl. 1216.** In der Natur findet sich das Manganoxydul ( $\text{MnO}$ ) unter der mineralogischen Bezeichnung: Manganosit. Derselbe bildet glänzend grüne, undeutlich kristallinische Massen.

**Erkl. 1217.** Die Darstellung von Manganoxydul durch Glühen von Manganokarbonat =  $\text{MnCO}_3$  muss deshalb unter Luftabschluss stattfinden, weil andernfalls das entstandene Oxydul gemäss der Gleichung:

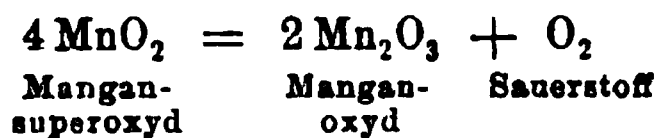


in Manganoxyduloxyd übergehen würde.

**Erkl. 1218.** Das Manganoxydul vermag in fein vertheiltem Zustande so energisch Sauerstoff aus der Luft zu absorbieren, dass es sich dabei entzündet und unter Verglimmen in Manganoxyduloxyd ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) verwandelt.

**Erkl. 1219.** Natürlich kommt das Manganoxyd ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) als sog. Braunit vor, und zwar in quadratischen, braunschwarzen, sehr harten Oktaedern vom spezifischen Gewicht 4,752. Pulverisiert besitzt derselbe eine rotbraune Farbe, wodurch er leicht von dem Braunstein, dessen Pulver eisengrau gefärbt ist, unterschieden werden kann.

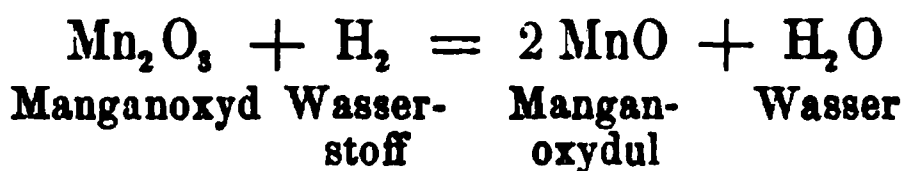
**Erkl. 1220.** Auch durch Erhitzen von Mangansuperoxyd (Braunstein) in trockenem Sauerstoff, Stickstoff oder im Luftstrom lässt sich Manganoxyd erhalten entsprechend der Gleichung:



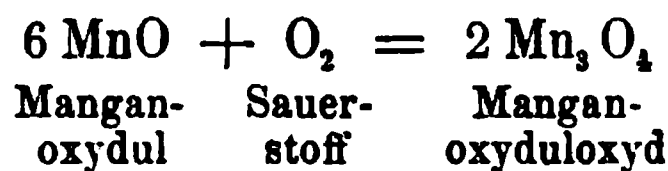
Hierbei darf jedoch die Temperatur nicht höher steigen als diejenige, welche man mittelst eines einfachen *Bunsenschen* Brenners erhält.

**Erkl. 1221.** Das Manganoxyd besitzt die Eigenschaft, wenn es bei der Glasfabrikation dem Glasfluss beigemischt wird, diesem eine violette Farbe zu erteilen. Die Färbung des Amethysts ist gleichfalls durch Manganoxyd bedingt.

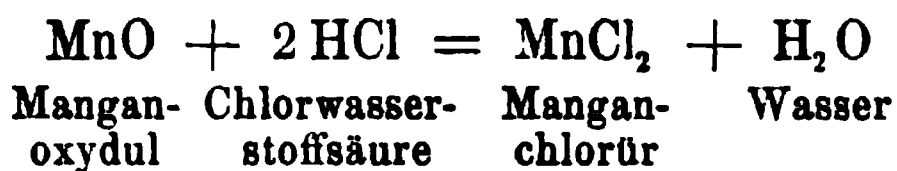
b). beim Erhitzen der höheren Sauerstoffstufen des Mangans, z. B. des Manganoxys =  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  im Wasserstoffstrom, gemäss der Gleichung:



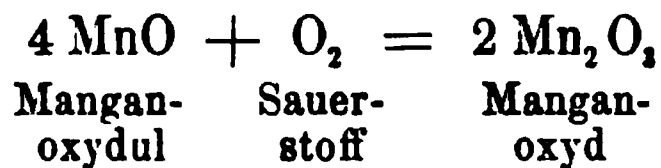
Es bildet ein grünliches amorphes Pulver vom spezifischen Gewicht 4,7—5,0. An der Luft oxydiert es sich sehr leicht<sup>1)</sup> zu Manganoxyduloxyd ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) gemäss der Gleichung:



Von Kohle kann es selbst bei stärkster Glühhitze und beim Ueberleiten von Wasserstoff nicht zu metallischem Mangan reduziert werden. Von Säuren wird es leicht gelöst unter Bildung von Manganoxydul- oder Manganosalzen, so z. B. löst es sich in Chlorwasserstoffsäure entsprechend der Gleichung:



2). Das Manganoxyd, Manganidoxyd oder Mangansesquioxyd<sup>2)</sup> =  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  wird allgemein durch Glühen der Sauerstoffverbindungen des Mangans<sup>3)</sup> im Sauerstoffstrom erhalten. Das vorher besprochene Manganoxydul ( $\text{MnO}$ ) z. B. verwandelt sich beim Erhitzen in einer Sauerstoffatmosphäre gemäss der Gleichung:



vollständig in Manganoxyd.

Dasselbe stellt ein amorphes, fast schwarzes Pulver vom spezifischen Gewicht 4,325 dar<sup>4)</sup>. Es besitzt nur schwach basische (salzbildende) Eigenschaften<sup>5)</sup>, indem es von kalter Chlorwasserstoffsäure

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1218.

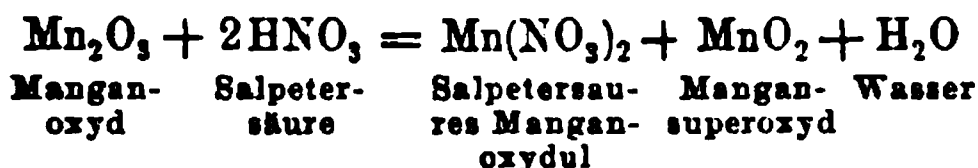
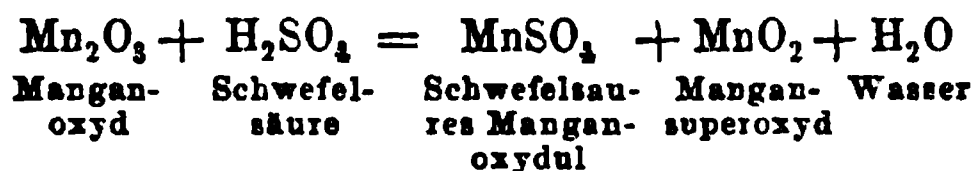
<sup>2)</sup> „ die Erkl. 1219 u. 1215.

<sup>3)</sup> „ Erkl. 1220.

<sup>4)</sup> „ „ 1221.

<sup>5)</sup> „ „ 1222.

**Erkl. 1222.** Der schwach basische (salzbildende) Charakter des Manganoxys als äussert sich auch in seinem Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure. Beide verwandeln dasselbe beim Kochen nicht in Oxydsalz (Manganoxysulfat bzw. Manganoxynitrat), sondern in Oxydulsalz (Manganoxysulfat bzw. -nitrat), indem zugleich Mangandioxyd sich abscheidet, wie es den folgenden Gleichungen entspricht:

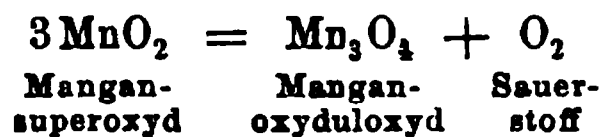


Ueber die auf diesen Umsetzungen beruhende Auffassung des Manganoxys als Doppelverbindung von Mangandioxyd und Manganoxydul vergl. Erkl. 1215.

**Erkl. 1223.** In der Natur findet sich das Manganoxyduloxyd ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) als sog. Hausmannit oder Schwarzmanganerz. Dasselbe kristallisiert quadratisch, besitzt das spezifische Gewicht 4,856 und liefert beim Zerreiben ein braunes Pulver.

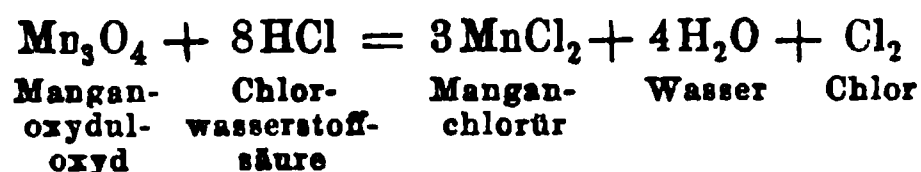
**Erkl. 1224.** Ueber die Folgerungen hinsichtlich der Zusammensetzung des Manganoxyduloxyds, welche aus der Kristallform desselben, sowie seinem Verhalten gegen verdünnte Säuren abgeleitet sind, vergl. Erkl. 1215.

**Erkl. 1225.** Das Mangansuperoxyd verwandelt sich bei höherer Temperatur in einem Strome von Luft oder Stickstoff gleichfalls in Oxyduloxyd. Die hierbei stattfindende Umsetzung entspricht der Gleichung:



**Erkl. 1226.** Gegen Säuren zeigt das Manganoxyduloxyd folgendes Verhalten:

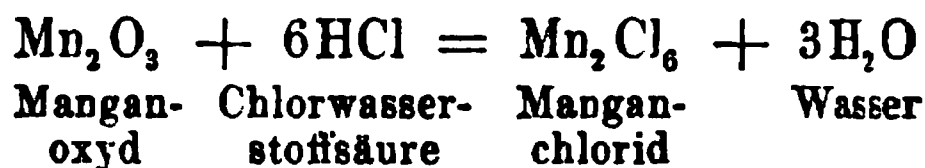
1). Von Salzsäure wird es unter Freiwerden von Chlor entsprechend der Gleichung:



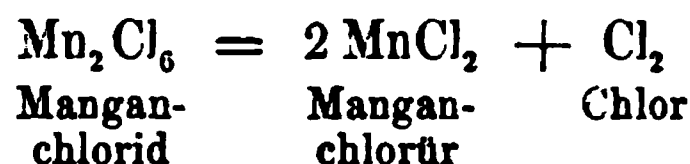
als Manganchlorür gelöst.

2). Verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure verwandeln dasselbe beim Kochen unter Abscheidung von Mangansuperoxyd in Oxydulsulfat bzw. -nitrat gemäss den Gleichungen:

zwar unter Bildung des entsprechenden Oxydsalzes = Manganchlorid ( $\text{Mn}_2\text{Cl}_6$ ) gemäss der Gleichung:

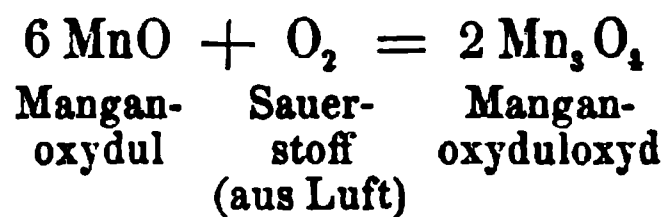


aufgelöst wird, während bei Anwendung von heisser Salzsäure nicht Oxydsalz, sondern Oxydulsalz (Manganchlorür) entsteht, indem das zunächst entstandene Chlorid infolge der Unbeständigkeit der von Manganoxyd sich ableitenden Salze unter Freiwerden von Chlor entsprechend der Gleichung:

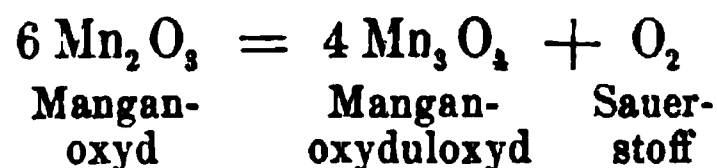


in das beständigere Oxydulsalz = Manganchlorür ( $\text{MnCl}_2$ ) übergeht.

3). Das Manganoxyduloxyd<sup>1)</sup> oder Manganomanganidoxyd =  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  lässt sich aus allen anderen Manganoxiden durch<sup>2)</sup> heftiges Glühen an der Luft darstellen; so z. B. verwandelt sich das Oxydul =  $\text{MnO}$ , wenn es unter Luftzutritt stark geföhlt wird, gemäss der Gleichung:



in Manganoxyduloxyd, indem es Sauerstoff aufnimmt, während die höheren Oxydationsstufen des Mangans, z. B. Manganoxyd ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), bei der gleichen Operation ihren Sauerstoff zum Teil abgeben entsprechend der Gleichung:

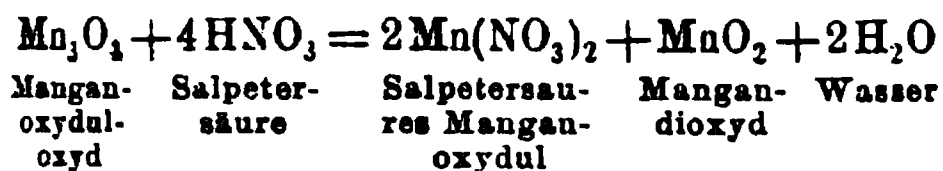
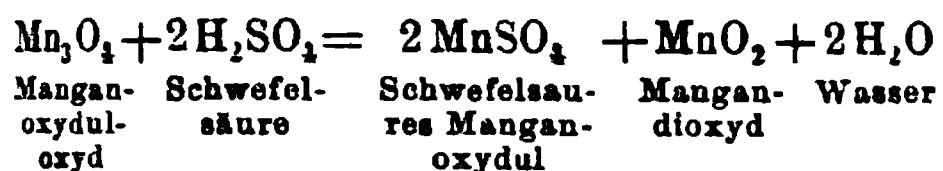


Es bildet ein braunrotes amorphes Pulver vom spezifischen Gewicht 4,72. Aehnlich dem Manganoxye ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) besitzt es keine stark basischen Eigenschaften, da es bei der Behandlung mit Säuren<sup>3)</sup> nicht in die entsprechenden Salze über-

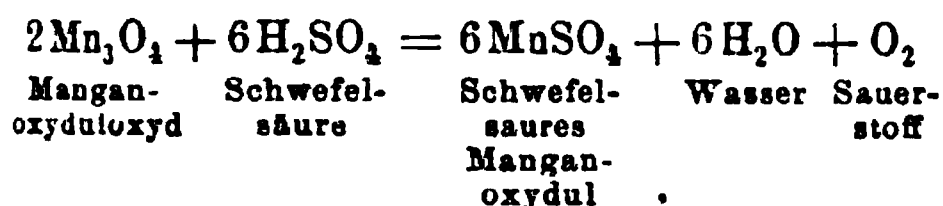
<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1223 u. 1224.

<sup>2)</sup> „ Erkl. 1225.

<sup>3)</sup> „ „ 1226.



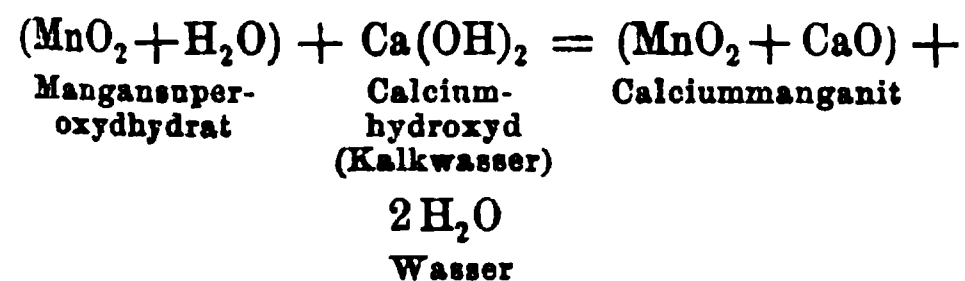
3). Durch konzentrierte Schwefelsäure wird es unter Sauerstoffentwicklung in schwefelsaures Manganoxydul übergeführt:



**Erkl. 1227.** Das Mangansuperoxyd ( $\text{MnO}_2$ ) bildet das in eisenschwarzen, rhombischen Prismen kristallisierende oder in Form von strahligen Massen natürlich vorkommende Mineral: Braunstein oder Pyrolusit, welches wegen seiner vielfachen technischen Verwendung bergmännisch gewonnen wird. Es findet sich hauptsächlich bei Ihlefeld im Harz, bei Ilmenau in Thüringen, ferner in Nassau und Hessen an verschiedenen Orten, vor allem aber in der spanischen Provinz Huelva, von wo es in grossen Mengen exportiert wird. Dasselbe enthält ausser Mangansuperoxyd stets Eisenoxyd, Kalk, Magnesia und Siliciumdioxyd („Gangart“). Das spezifische Gewicht des natürlichen Superoxyds beträgt 4,82. Die Farbe seines Pulvers ist eisen- grau, wodurch es sich vom Braunit ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) leicht unterscheiden lässt.

**Erkl. 1228.** Das Mangansuperoxyd (der „Braunstein“) führt unter anderem noch folgende Bezeichnungen: Manganperoxyd, Mangandioxyd oder Manganüberoxyd. Im Lateinischen heisst dasselbe: Manganum hyperoxydatum; von den Franzosen wird es Peroxyde de manganèse, von den Engländern Brownstone oder Oxide of manganese genannt.

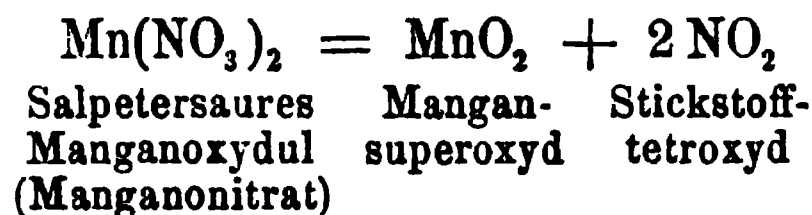
**Erkl. 1229.** Das Mangansuperoxyd vermag mit Wasser eine Reihe sog. Hydrate zu bilden, von denen das einfachste die Formel:  $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{MnO}_3$  besitzt. Meistens scheidet sich der künstliche Braunstein in dieser Form (als sog. Hydrat) ab. Es ist nun charakteristisch, dass jenes Hydrat sich vollständig wie eine Säure verhält und mit zahlreichen Basen Salze zu liefern im stande ist. In Berührung mit Kalkwasser verwandelt es sich entsprechend der Gleichung:



in sogen. Calciummanganit ( $\text{MnO}_2 + \text{CaO} = \text{CaMnO}_3$ ) und selbst in neutralen Salzlösungen

zugehen vermag, sondern vollständig oder teilweise als Oxydulsalz gelöst wird.

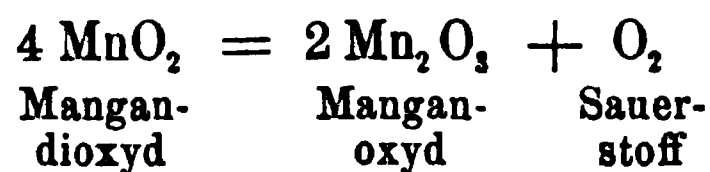
4). Das gewöhnlich Braunstein genannte Mangansuperoxyd oder Mangandioxyd  $= \text{MnO}_2$ , welches natürlich weit verbreitet vorkommt und in grossen Mengen bergmännisch gewonnen wird, lässt sich künstlich durch vorsichtiges Erhitzen von salpetersaurem Manganoxydul (Manganonitrat)  $= \text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  darstellen, indem letzteres bei gelindem Erwärmen (am besten zwischen 150 und 160°) im Sinne der Gleichung:



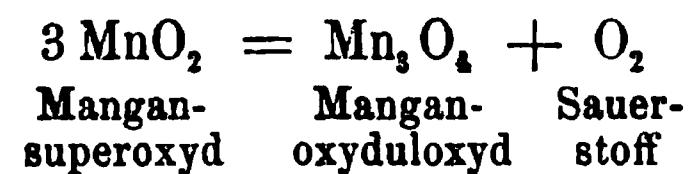
unter Entwicklung von Stickstofftetroxyd in Mangansuperoxyd übergeht.

Weit wichtiger als das auf künstlichem Wege erhaltene Mangansuperoxyd ist das natürlich vorkommende Produkt, der Braunstein oder Pyrolusit.

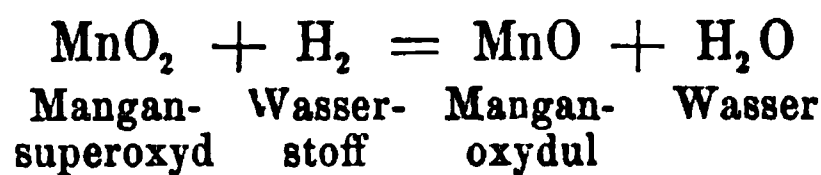
In reinem Zustand besitzen beide die folgenden Eigenschaften<sup>1)</sup>: Bei schwachem Glühen werden sie unter Verlust des vierten Teils ihres Sauerstoffs gemäss der Gleichung:



in Manganoxyd übergeführt; bei starker Rotglut, indem ein Drittel des Sauerstoffs frei wird, bildet sich entsprechend der Gleichung:



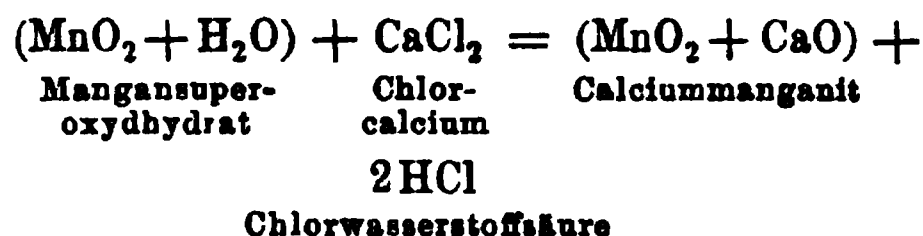
Manganoxyduloxyd ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) und, wenn im Wasserstoffstrome geglüht wird, findet Reduktion zu Manganoxydul ( $\text{MnO}$ ) statt:



Charakteristisch ist ferner das Verhalten des Mangansuperoxydes gegen Säuren.

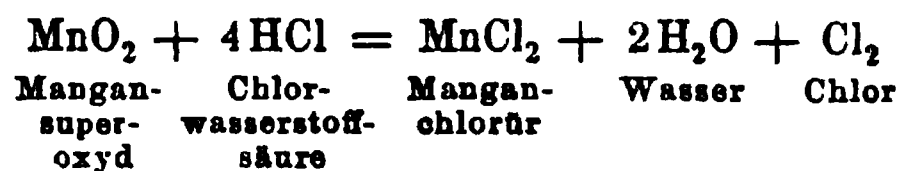
<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1227 und 1228.

vermag es diese salzbildende Eigenschaft zu äussern. Auf Zusatz von Mangansuperoxydhydrat zu einer neutralen Lösung von Calciumchlorid scheidet sich gemäss der Gleichung:



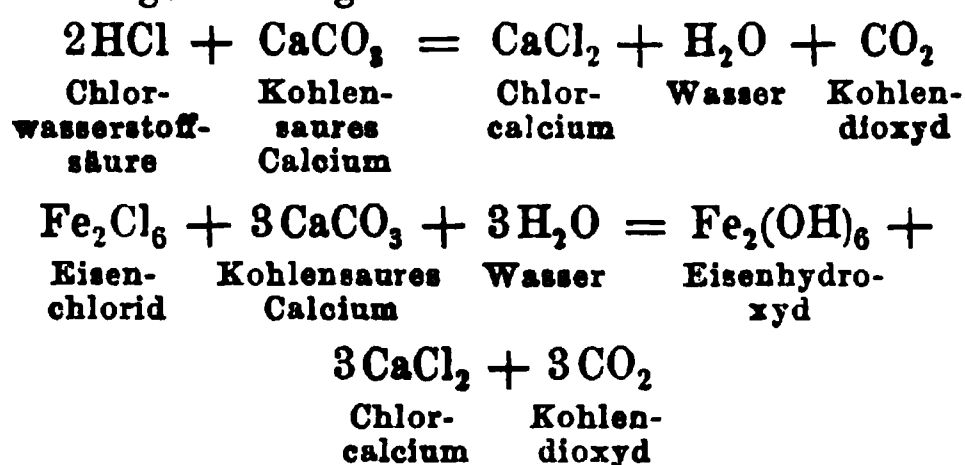
obiges Calciummanganit aus, indem gleichzeitig Chlorwasserstoff frei wird und stark saure Reaktion der anfangs neutralen Lösung bedingt.

**Erkl. 1230.** Da der Verbrauch von Braunstein in der Fabrikation von Chlor und Chlorkalk ein sehr bedeutender ist und der Preis des natürlichen Produktes — namentlich infolge der Transportkosten — sich eigentlich hoch stellt, so ist es seit langer Zeit das Bestreben gewesen, die gemäss der Gleichung:

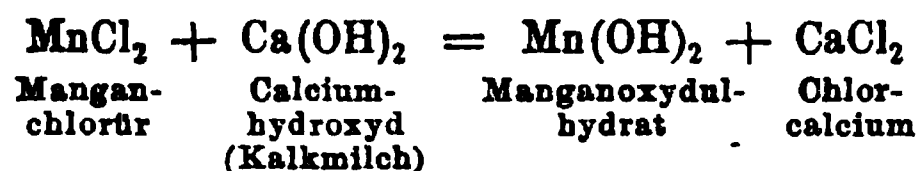


erhaltene Chlormanganlauge in Mangansuperoxyd oder ein in ähnlicher Weise als Chlorentwickeler wirkendes Produkt überzuführen.

Praktisch verwertbar hat sich allein das von *Weldon* angegebene Verfahren zur Wiedergewinnung oder Regeneration des Braunsteins erwiesen. Die bei der Verwendung von natürlichem Braunstein erhaltene Manganbrühe, welche neben überschüssiger Salzsäure hauptsächlich Manganchlorür und Eisenchlorid ( $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ ) enthält, wird zur Neutralisation der freien Säure und zur Abscheidung des Eisens mit kohlensaurem Kalk behandelt, welcher folgende Umsetzungen bedingt:

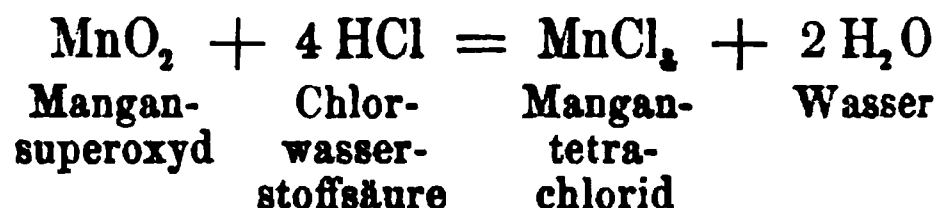


Nachdem dadurch die Lauge neutralisiert und das in derselben als Chlorid gelöste Eisen in unlösliches zu Boden fallendes Eisenhydroxyd verwandelt worden ist, wird die rosenrotgefärbte klare Lösung von Manganchlorür und Chlorcalcium abgossen und mit soviel Kalkmilch versetzt, dass auf 1 Molekul Manganchlorür 2 Molekule Kalk zur Wirkung kommen. Hierbei bildet sich entsprechend der Gleichung:

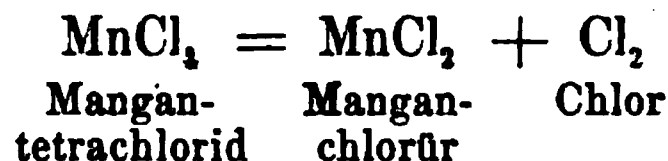


zunächst weisses Manganoxydulhydrat, welches

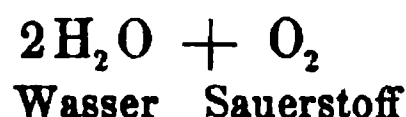
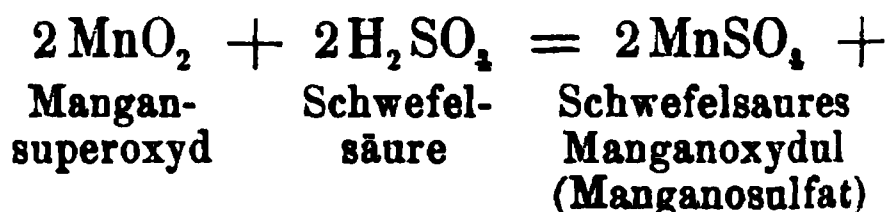
Von Chlorwasserstoffsäure wird es zunächst, und zwar in der Kälte ausschliesslich, als Mangantetrachlorid gelöst im Sinne der Gleichung:



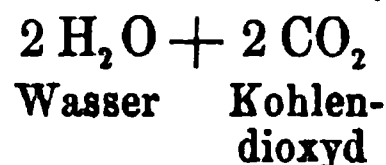
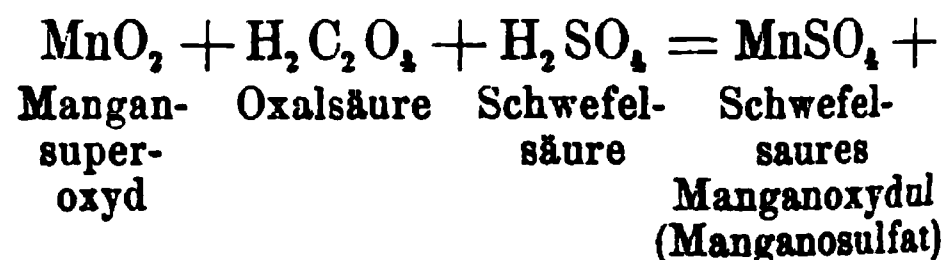
In der Wärme wird letzteres jedoch sofort entsprechend der Gleichung:



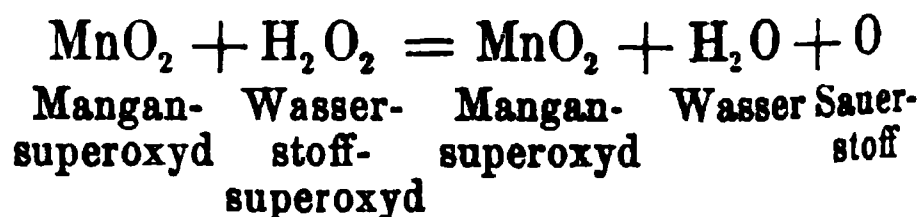
unter Freiwerden von 2 Atomen Chlor in Manganchlorür<sup>1)</sup> übergeführt. Von Schwefelsäure wird es in der Kälte nicht angegriffen, beim Erhitzen als Mangansulfat gelöst, indem die Hälfte des Sauerstoffs entweicht:



Leichter findet diese Ueberführung in Oxydulsulfat statt, wenn gewisse leicht oxydierbare Substanzen, z. B. Oxalsäure ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) hinzugesetzt werden, wobei letztere sich oxydieren, d. h. zu Kohlendioxyd und Wasser verbrennen:



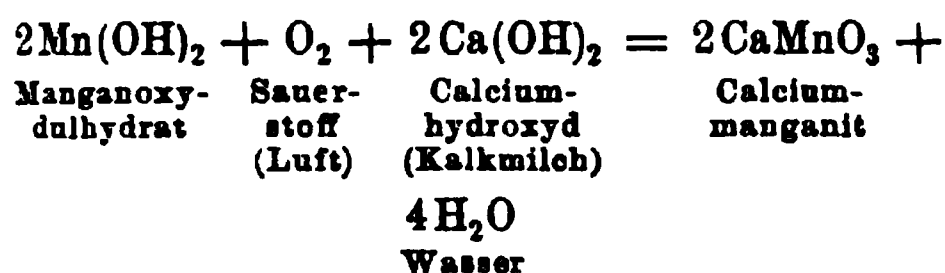
Wasserstoffsuperoxydlösungen werden von demselben zersetzt, indem das Mangandioxyd, ohne verändert zu werden, gemäss der Gleichung:



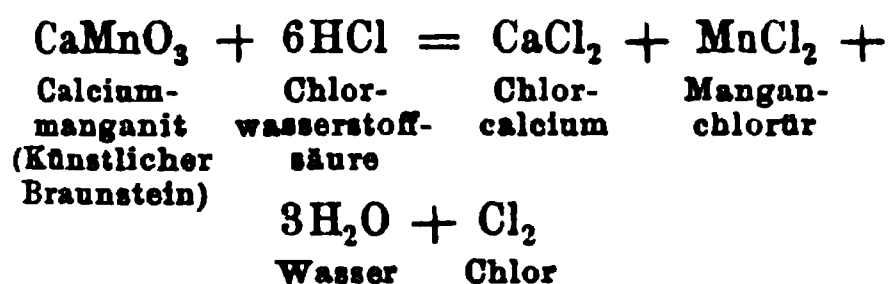
<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1229 u. 1230 und Bd. I Antw. auf Frage 327.



in der Chlorcalciumlösung suspendiert bleibt, die zugleich noch Calciumhydroxyd (Kalkmilch) enthält. Diese genannte Flüssigkeit wird nun in einen hohen eisernen Cylinder überführt und bei ca. 55° Luft in letzteren eingepresst. Der Luftsauerstoff unter Mitwirkung des noch in Lösung befindlichen Calciumhydrates veranlasst folgende Umsetzung:



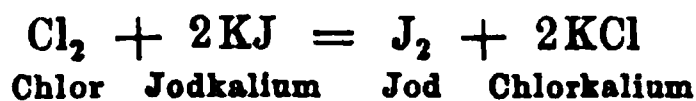
Somit entsteht Calciummanganit, jene Doppelverbindung von Mangandioxyd und Calciumoxyd ( $\text{CaMnO}_3 = \text{MnO}_2 + \text{CaO}$ ), die infolge ihrer Unlöslichkeit als Schlamm zu Boden sinkt und nach völligem Absitzenlassen als breiige Masse erhalten wird. Dieser Manganschlamm oder „künstliche Braunstein“ vermag in gleicher Weise wie das natürliche Produkt als Chlorentwickler zu dienen, indem er bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure gemäss der Gleichung:



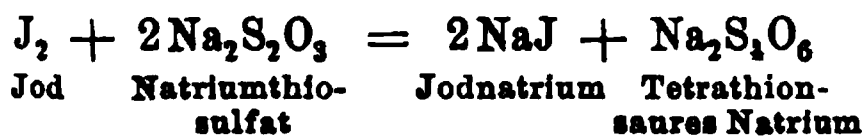
gasförmiges Chlor liefert, wie der mehr oder weniger reine natürliche Braunstein. Zu beachten ist, dass allerdings für die Zersetzung des künstlichen Braunsteins (die Hälfte) mehr Salzsäure erforderlich ist, was aber bei dem äusserst niedrigen Preise derselben nur wenig ins Gewicht fällt.

**Erkl. 1231.** Für die Chlor- und Chlorkalkindustrie ist es von höchster Wichtigkeit, schnell und einfach die Güte eines natürlichen oder künstlichen Braunsteins erkennen, d. h. ermitteln zu können, wieviel Chlor die betreffenden Produkte zu liefern im stande sind. Gewöhnlich verfährt man folgendermassen:

Man kocht eine gewogene Menge desselben mit Salzsäure, leitet das freigewordene Chlor in Jodkaliumlösung und bestimmt die gemäss der Gleichung:

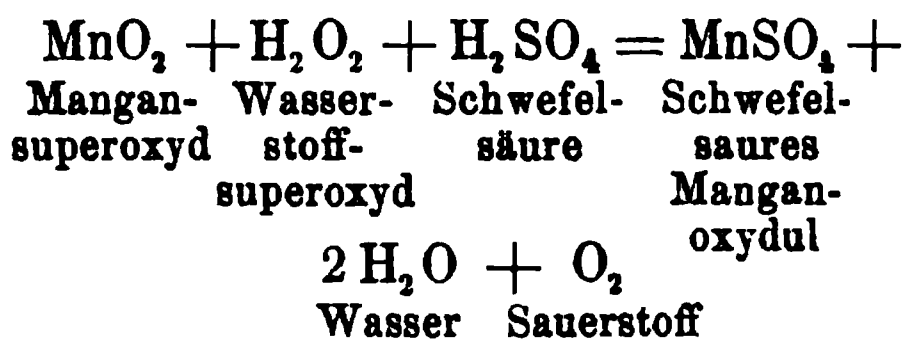


abgeschiedene Jodmenge mittelst einer Natriumthiosulfatlösung, deren Gehalt an  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  bekannt ist, indem man zu der jodhaltigen Salzlösung solange Thiosulfatlösung hinzusetzt, bis die Farbe des Jods verschwunden ist, was der Fall ist, sobald alles Jod entsprechend der Gleichung:



in Jodnatrium sich verwandelt hat.

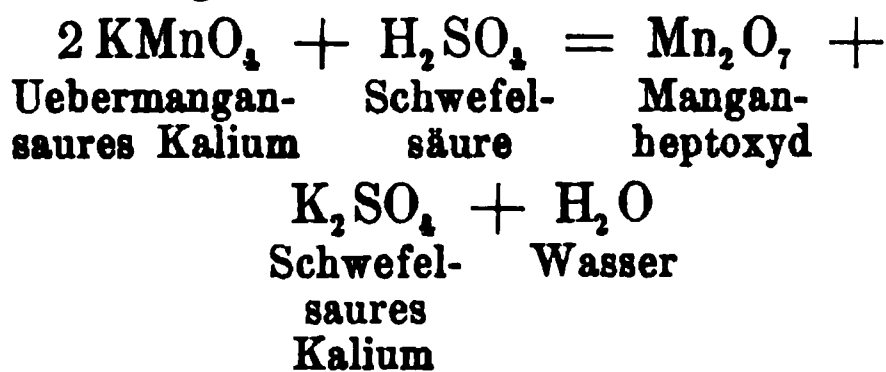
das Wasserstoffsuperoxyd unter Abspaltung von Sauerstoff zerlegt. Findet diese Reaktion in saurer Lösung statt, z. B. bei Anwesenheit von Schwefelsäure, so wird das Mangansuperoxyd in Oxydulsalz verwandelt, indem die Hälfte seines Sauerstoffs gleichzeitig frei wird:



Das Mangandioxyd findet eine äusserst vielseitige technische Anwendung; es dient hauptsächlich:

- a). zur Darstellung von Chlorgas <sup>1)</sup>,
- b). zur Gewinnung von Sauerstoff <sup>2)</sup>,
- c). zur Abscheidung von Brom aus den Mutterlaugen, welche bei der Verarbeitung der Stassfurter Kalisalze u. s. w. gewonnen werden <sup>3)</sup>,
- d). zur Gewinnung von Jod aus dem sogen. Kelp <sup>4)</sup>,
- e). zum Färben und Entfärben des Glases <sup>5)</sup>,
- f). zur Bereitung des sogen. Ferromangans <sup>6)</sup>,
- g) als Ausgangsmaterial bei der Fabrikation von übermangansaurem Kali u. s. w. <sup>7)</sup>.

5). Das **Manganheptoxyd** =  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  wird erhalten, wenn gut getrocknetes übermangansaures Kalium mit stark abgekühlter <sup>8)</sup> konzentrierter Schwefelsäure übergossen wird. Die hierbei stattfindende Reaktion verläuft im Sinne der Gleichung:



<sup>1)</sup> Siehe Bd. I Antw. auf Frage 327.

<sup>2)</sup> „ „ I Erkl. 113.

<sup>3)</sup> „ „ I Antw. auf Frage 343.

<sup>4)</sup> „ „ I „ „ 353.

<sup>5)</sup> „ „ Erkl. 1232.

<sup>6)</sup> „ „ 1214.

<sup>7)</sup> „ „ 1233.

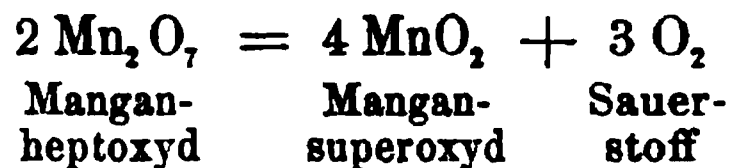
<sup>8)</sup> „ „ 1234.

**Erkl. 1232.** Hinsichtlich der Verwendung des Mangansuperoxydes in der Glasindustrie zum Entfärben des Glases sei erwähnt, dass bei der Herstellung von gewöhnlichem Fenster- und Flaschenglas weniger reine, stets eisenhaltige Materialien benutzt werden und dass deshalb diese Glassorte infolge des entstandenen Eisenoxydulsilikates ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) grüngefärbt ist. Wird aber der Schmelze von Anfang Braunstein zugesetzt, so oxydiert letzterer das grüngefärbte Eisenoxydulsilikat ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) teilweise zu gelbem Eisenoxydsilikat  $= \text{Fe}_4(\text{SiO}_4)_3$ , welche sich ihrerseits mit dem violettgefärbten Manganoxysilikat  $= \text{Mn}_4(\text{SiO}_4)_3$  nach dem Prinzip der komplementären Farben aufheben, d. h. Farblosigkeit bedingen.

**Erkl. 1233.** Ueber die Bereitung des übermangansäuren Kaliums aus Mangansuperoxyd vergl. Antw. auf Frage 264.

**Erkl. 1234.** Die Umsetzung zwischen Kaliumpermanganat und konzentrierter Schwefelsäure verläuft, falls nicht sorgfältig gekühlt wird, so heftig, dass von dem freigewordenen Sauerstoff das entstandene Mangansuperoxyd mit fortgerissen wird und die Luft mit zusammenhängenden braunen flockigen Massen erfüllt. Noch energischer gestaltet sich die Reaktion bei Zusatz leicht oxydierbarer organischer Substanzen, indem diese unter Feuer- und Explosionserscheinungen oxydiert werden. Auf alle Fälle sind derartige Versuche mit äußerster Vorsicht und unter Innehaltung aller nur irgendwie möglichen Sicherheitsmassregeln vorzunehmen.

Dasselbe scheidet sich als dunkelgefärbtes, nicht kristallisierendes Oel aus, welches bei vorsichtigem Erwärmen in dunkelviolettfarbte Dämpfe übergeht, bei raschem Erhitzen sich dagegen äußerst heftig (explosionsartig) zersetzt, indem unter Sauerstoffentwicklung Manganedioxyd gebildet wird:



Infolge dieser Sauerstoffabgabe gehört das Manganheptoxyd zu den energisch oxydierenden Körpern; z. B. werden organische Substanzen (Alkohol u. s. w.) sofort unter Entzündung oxydiert (verbrannt).

## 109). Ueber die Verbindungen des Mangans mit Wasserstoff und Sauerstoff.

**Frage 260.** Was ist über die Verbindungen des Mangans mit Wasserstoff und Sauerstoff bemerkenswert?

**Erkl. 1235.** Als seltenes Mineral kommt in Schweden das Manganoxydulhydrat unter der mineralogischen Bezeichnung: Pyrochroit vor.

**Erkl. 1236.** Manganoxydul ( $\text{MnO}$ ) vermag nicht direkt Wasser aufzunehmen und in Oxydulhydrat überzugehen.

**Erkl. 1237.** Ueber die vorübergehende Bildung von Manganoxydulhydrat bei dem sog. Weldonschen Verfahren der Regenerierung des Braunsteins vergl. Erkl. 1230.

**Antwort.** Von Wichtigkeit sind nur die folgenden Verbindungen des Mangans mit Wasserstoff und Sauerstoff:

- a). Manganoxydulhydrat  $= \text{Mn}(\text{OH})_2$ ,
- b). Manganoxydhydrat  $= \text{Mn}_2(\text{OH})_6$ .

1). Das Manganoxydulhydrat, Manganhydroxydul oder Manganohydrat<sup>1)</sup>  $= \text{Mn}(\text{OH})_2$  bildet<sup>2)</sup> sich auf Zusatz von Alkalien zu wässrigen Manganoxydulsalzlösungen entsprechend der Gleichung:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1235.

<sup>2)</sup> „ die Erkl. 1236 und 1237.



**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

**Bemerkt sei hier nur:**

- 1). **Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.**
- 2). **Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.**
- 3). **Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.**
- 4). **Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem Abonnementspreise von 25 Pfg. pro Heft**
- 5). **Die Reihenfolge der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.**
- 6). **Das Werk enthält Alles, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.**
- 7). **Das Werk ist ein praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch für Lehrer und Examinatoren, das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch für Fachleute und Techniker jeder Art.**
- 8). **Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.**

 **Das vollständige**

## **Inhaltsverzeichnis** **der bis jetzt erschienenen Hefte**

**kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.**


**Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.**




967. Heft.

Preis  
des Heftes  
**35 Pf.**

Chemie  
und chemische Technologie.  
Zweiter Band.  
Forts. v. Heft 966. — Seite 385—400.



# Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung



— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —  
mit  
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten  
erläutert durch

**viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,**  
aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Straßen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen etc. etc

für  
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.  
**zum einzig richtigen und erfolgreichen**  
Studium, zur Forthilfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung  
der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von  
**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse  
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

---

## Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

**Zweiter Band.**

Fortsetzung von Heft 966. — Seite 385—400.

**Inhalt:**

Ueber die Verbindungen des Mangans mit Wasserstoff und Sauerstoff. — Ueber die Salze des Mangans. —  
Ueber die Manganoxysalze. — Ueber die Manganoxysalze. — Mangansäuresalze. — Ueber das Eisen. —  
Ueber das chemisch-reine Eisen. — Ueber das sog. Werkeisen.

Stuttgart 1891.

Verlag von Julius Maier.

**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

# PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25  $\mathfrak{S}$  pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen, etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkelt der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teiles der mathematischen Disziplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gebrauchten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schul-Unterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

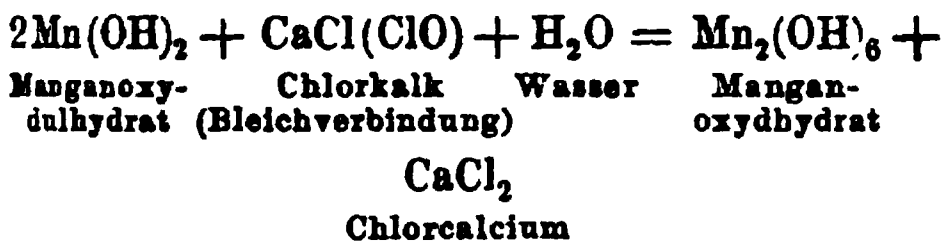
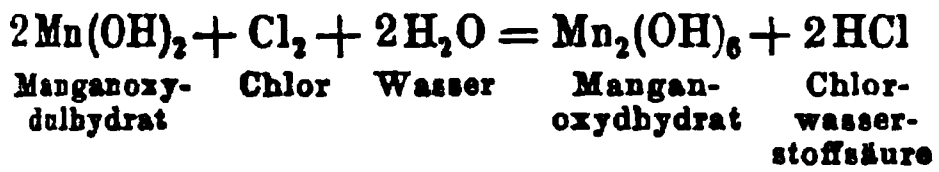
Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapitale lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

**Stuttgart.**

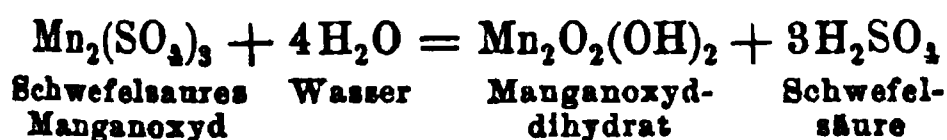
**Die Verlagshandlung.**

**Erkl. 1238.** Das Manganoxydulhydrat geht noch schneller in Oxydhydrat über, wenn in eine Lösung, die ersteres suspendiert enthält, Chlor eingeleitet oder wenn dieselbe mit Chlorkalklösung vermischt wird. Die hierbei stattfindenden Reaktionen entsprechen den Gleichungen:



**Erkl. 1239.** Wie aus seiner Löslichkeit in Säuren hervorgeht, besitzt das Manganoxydulhydrat basische Eigenschaften. Während aus den Manganoxydulsalzlösungen durch Kali und Natron alles Mangan in Form von Oxydhydrat =  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  abgeschieden wird, ist die Fällung mittelst Salmiakgeistes keine vollständige, worin sich der stark basische Charakter des Oxydhydrats bzw. Oxyduls (gegenüber dem Ammoniak) offenbart.

**Erkl. 1240.** Ausser dem Manganhexahydrat =  $\text{Mn}_2(\text{OH})_6$  existiert noch das Dihydrat =  $\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ , welches dem Aluminiumdihydrat vergleichbar ist. Natürlich kommt dasselbe als rhombisch kristallisierender Manganit vor. Auf künstlichem Wege ist dasselbe durch Behandeln von Manganidsulfat = schwefelsaurem Manganoxyd mit Wasser erhalten worden, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:

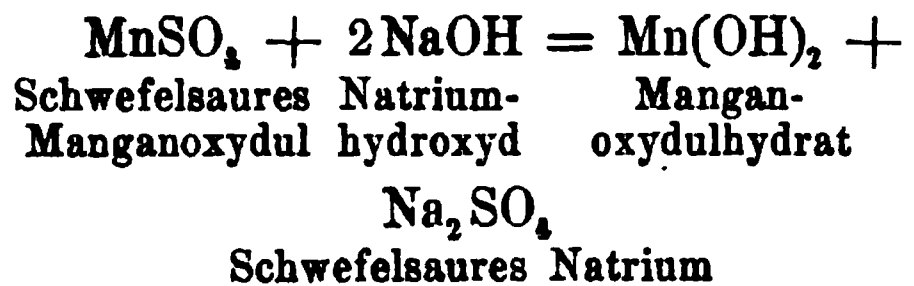


**Erkl. 1241.** Von sonstigen Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff und Wasserstoff seien noch die folgenden erwähnt:

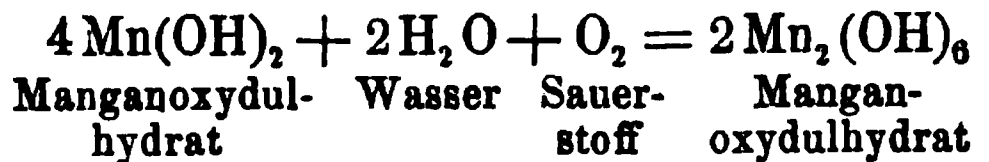


Von diesen beiden Verbindungen, die, wie ihre Namen andeuten, Säureeigenschaften besitzen, ist erstere, die Mangansäure ( $\text{H}_2\text{MnO}_4$ ) in freiem Zustande (auch als Anhydrid) nicht bekannt, da sie unbeständig ist und in den Fällen, wo sie entstehen müsste, z. B. bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf mangansäures Kalium ( $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ) sofort unter Abscheidung von Mangan-superoxyd gemäss der Gleichung:

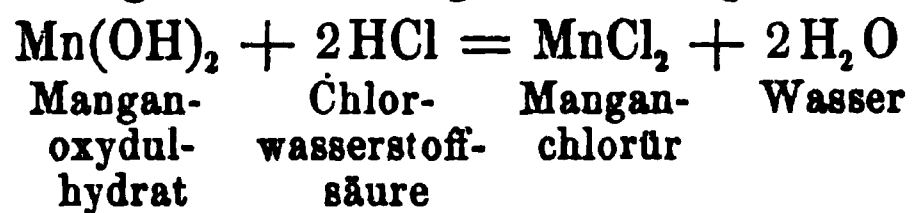
Steffen, Chemie. II.



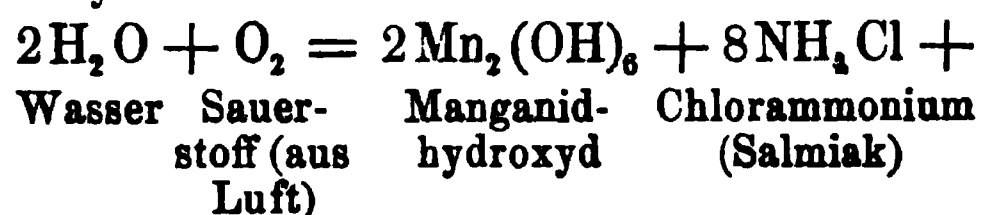
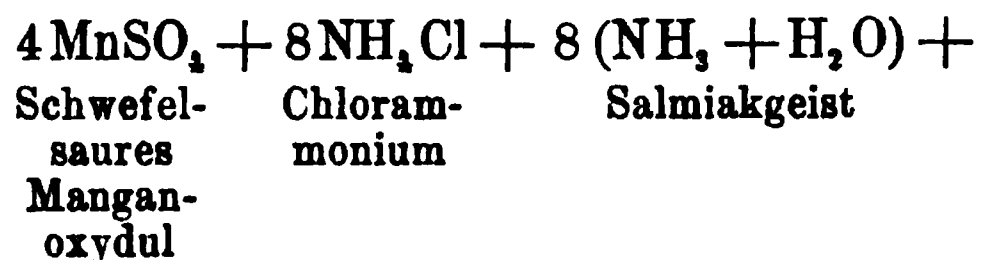
Dasselbe scheidet sich als weisser flockiger Niederschlag aus, welcher in feuchtem Zustande an der Luft sehr unbeständig ist, indem er unter Braunfärbung rasch zu Manganoxydhydrat gemäss der Gleichung:



oxydiert wird<sup>1)</sup>. Wird der Niederschlag bei Luftabschluss ausgewaschen und dann schnell in einer Wasserstoffatmosphäre getrocknet, so ist er weit beständiger und erleidet obige Umwandlung in Manganoxydhydrat erst bei schwachem Erwärmen. In verdünnten Säuren löst<sup>2)</sup> sich das Manganoxydulhydrat unter Bildung von Manganoxydulsalzen leicht auf; von Chlorwasserstoffsäure z. B. wird dasselbe glatt als Manganchlorür gelöst:



2). Das Manganoxydhydrat oder Manganidhydrat<sup>3)</sup> =  $\text{Mn}_2(\text{OH})_6$  wird am einfachsten erhalten, wenn die wässerige, mit Salmiak und Ammoniak übersättigte Lösung eines Manganoxydulsalzes, z. B. von schwefelsaurem Manganoxydul, einige Zeit an der Luft stehen bleibt. Der in letzterer enthaltene Sauerstoff bedingt alsdann im Sinne der Gleichung:

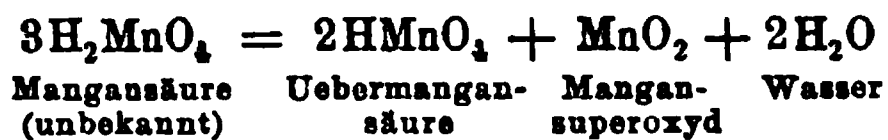


Schwefelsaures Ammonium

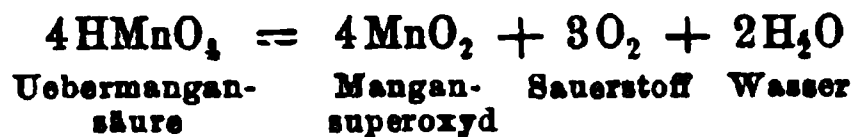
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1238.

<sup>2)</sup> „ „ 1239.

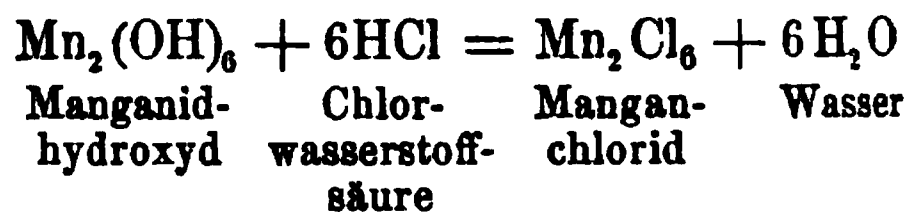
<sup>3)</sup> „ „ 1240.



in Uebermangansäure zerfällt. Diese, deren Bildung nach vorstehender Gleichung am einfachsten erfolgt, ist nur in Lösung beständig. Ihre Lösungen sind intensiv violettrot gefärbt und zerfallen allmählich, momentan beim Erhitzen, indem sich Superoxyd abscheidet und Sauerstoff frei wird:



Abscheidung von Manganidhydroxyd in Form eines schwarzbraunen Pulvers. In feuchtem Zustand löst es sich in kalter Chlorwasserstoffsäure gemäss der Gleichung:



zu Manganchlorid, welches beim Erwärmen unter Freiwerden von Chlor in Manganchlorür übergeht<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1241.

## 110). Ueber die Salze des Mangans.

**Frage 261.** Was ist im allgemeinen über die Mangansalze zu bemerken?

**Erkl. 1242.** Es sei darauf hingewiesen, dass man auch die Verbindungen, welche das Mangan-superoxydhydrat ( $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) mit Basen, z. B. Calciumoxyd, zu bilden vermag, die sog. Mangane, als Salze einer Säure  $= \text{H}_2\text{MnO}_4$  betrachten kann (vergl. Erkl. 1229).

**Erkl. 1243.** Ueber die Mangansäure ( $\text{H}_2\text{MnO}_4$ ) und Uebermangansäure ( $\text{HMnO}_4$ ) vergl. Erkl. 1241.

**Antwort.** Es gibt drei Reihen von Mangansalzen<sup>1)</sup>:

a). Manganoxydulsalze, welche sich vom Manganoxydul ( $\text{MnO}$ ) ableiten;

b). Manganoxysalze, die dem Manganoxyd ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) entsprechen und das sechswertige Doppelatom  $\text{Mn}_2$  enthalten;

c). Mangansäuresalze, welche sich einerseits von der hypothetischen Mangansäure<sup>2)</sup>  $= \text{H}_2\text{MnO}_4$  ableiten („Manganate“), andererseits auf die Uebermangansäure<sup>3)</sup> ( $\text{HMnO}_4$ ) zurückzuführen sind („Permanganate“).

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1242.

<sup>2)</sup> „ „ 1243.

<sup>3)</sup> „ „ ebendasselbst.

### a). Ueber die Manganoxydulsalze.

**Frage 262.** Welche Manganoxydulsalze besitzen besondere Wichtigkeit, wie werden dieselben dargestellt und was ist über ihr chemisches Verhalten bemerkenswert?

**Antwort.** Als wichtig seien die folgenden Manganoxydul- oder Manganosalze hervorgehoben:

a). Salpetersaures Manganoxydul . . . . .  $= \text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ,

b). Kohlensaures Manganoxydul . . . . .  $= \text{MnCO}_3$ ,

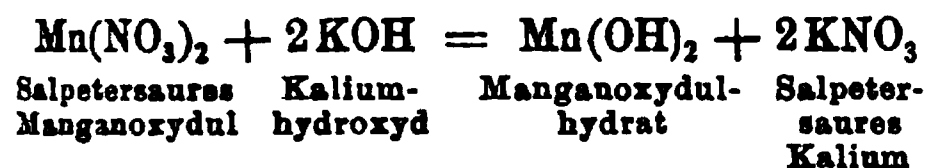
c). Manganchlorür . . . . .  $= \text{MnCl}_2$ ,



**Erkl. 1244.** Die Manganoxydul- oder Manganosalze — absolute Reinheit derselben vorausgesetzt — besitzen eine blassrötliche Farbe, schmecken metallisch zusammenziehend und reagieren neutral.

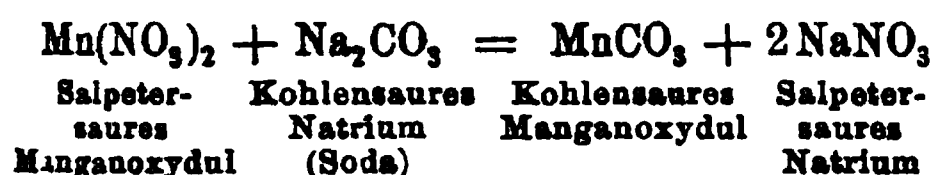
Ihre Lösungen zeigen gegen die üblichen Reagentien folgendes Verhalten:

1). Kali- und Natronlauge scheiden z. B. aus einer Manganoxydulnitratlösung weisses Oxydulhydrat aus:

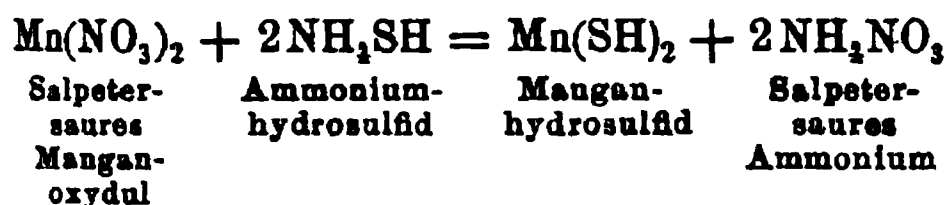


Bei Anwendung von Ammoniak ist die Fällung keine vollständige.

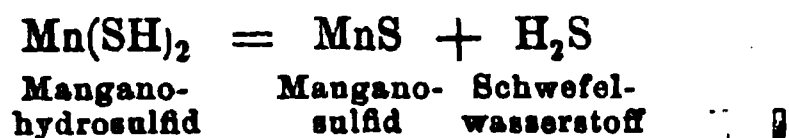
2). Auf Zusatz der Alkalikarbonate entsteht weisses kohlen-saures Manganoxydul ( $\text{MnCO}_3$ ) gemäss der Gleichung:



3). Ammoniumhydrosulfid erzeugt einen fleischfarbenen Niederschlag von Manganohydrosulfid:

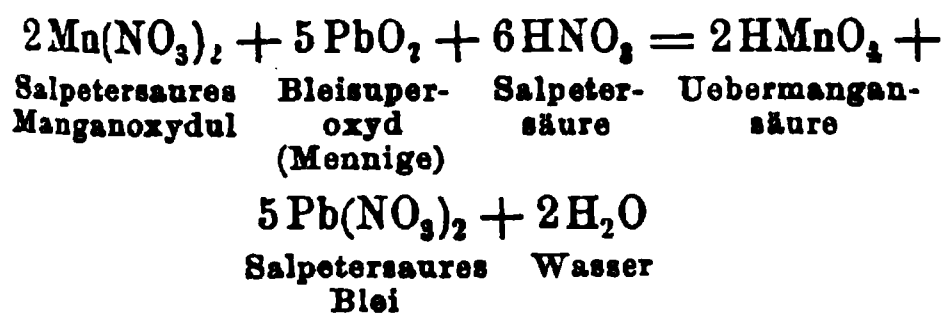


Beim Erwärmen verwandelt sich letzteres entsprechend der Gleichung:

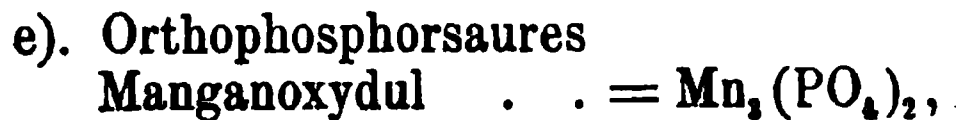
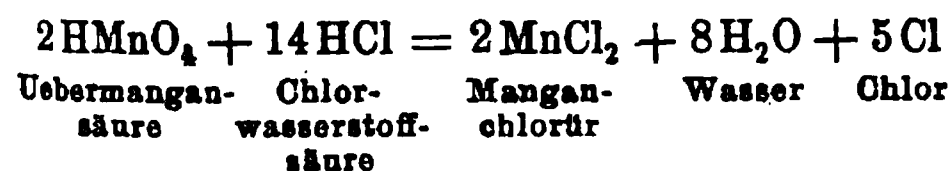


in grünes Manganosulfid.

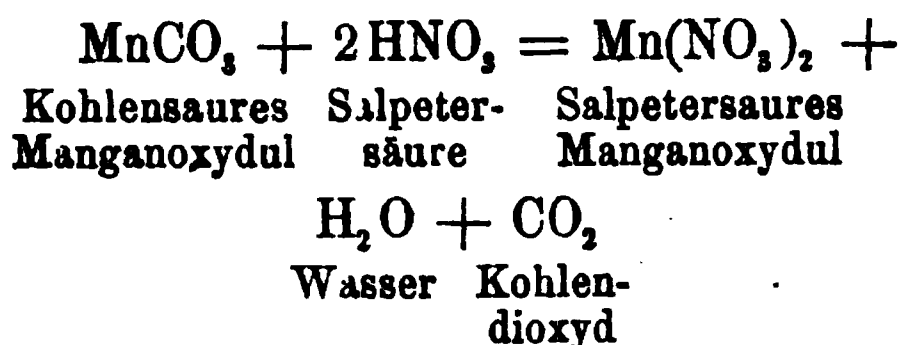
4). Auf Zusatz von Salpetersäure und Mennige zu der selbst stark verdünnten Lösung der Manganoxydulsalze nimmt letztere beim Kochen violettrote Färbung an, welche von entstandener Uebermangansäure herrührt:



Diese äusserst charakteristische Reaktion tritt aber nur ein, wenn Chloride nicht zugegen sind, da durch Chlorwasserstoffsäure die jene Färbung hervorrufoende Uebermangansäure sofort völlig reduziert wird:

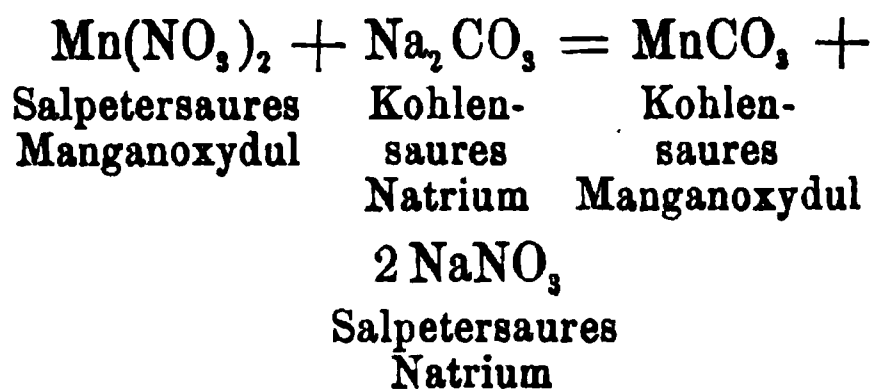


1). Das salpetersaure Manganoxydul<sup>1)</sup> oder Manganonitrat =  $\text{Mn(NO}_3)_2$  entsteht in wässriger Lösung beim Auflösen von kohlen-saurem Manganoxydul in verdünnter Salpetersäure gemäss der Gleichung:



Beim Eindampfen der so erhaltenen Lösung hinterbleibt dasselbe als wasserhaltige Kristallmasse von der Zusammensetzung =  $\text{Mn(NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Es ist äusserst leicht in Wasser, auch in Alkohol löslich, zerfliesst an der Luft sehr schnell und zersetzt sich, wenn es behufs Ueberführung in wasserfreies Salz erhitzt wird, vollständig, indem ein nach der Temperatur wechselndes Gemenge von Oxyd, Oxyduloxyd und Superoxyd zurückbleibt.<sup>2)</sup>

2). Das kohlen-saure Manganoxydul<sup>2)</sup> oder Manganokarbonat =  $\text{MnCO}_3$  scheidet sich auf Zusatz von Alkalikarbonaten aus den Lösungen anderer Manganoxydulsalze aus. Zwischen den Lösungen von Manganonitratlösung z. B. und kohlen-saurem Natrium findet entsprechend der Gleichung:



Umsetzung statt.

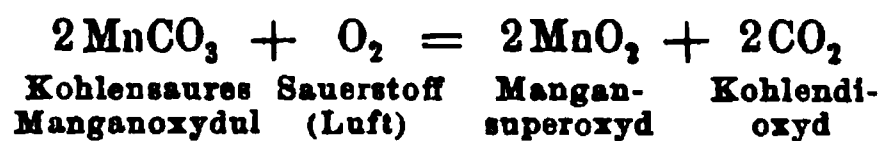
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1244.

<sup>2)</sup> „ „ 1245.

**Erkl. 1245.** Kohlensaures Manganoxydul findet sich natürlich in amorpher Form als Dialogit und rhomboedrisch kristallisierend als Manganspat. Sowohl dem Dialogit als dem Manganspat sind stets die analogen (isomorphen) kohlensauren Salze des Eisens, Calciums und Magnesiums beigemengt.

**Erkl. 1246.** Auf die Löslichkeit des kohlensauren Manganoxyduls in kohlensäurehaltigem Wasser ist das Vorkommen des Mangans in manchen Quellwassern u. s. w. zurückzuführen.

**Erkl. 1247.** Von *Dunlop* ist der Vorschlag ausgegangen, die manganchlorürhaltige Brühe („Manganbrühe“) durch kohlensaures Calcium bei hoher Temperatur unter Druck in kohlensaures Manganoxydul umzuwandeln und dieses gleichfalls unter Erwärmen mittelst feuchter Luft in Superoxyd überzuführen. Dieses Verfahren zur Regenerierung des Braunsteins, dessen Prinzip der Gleichung:

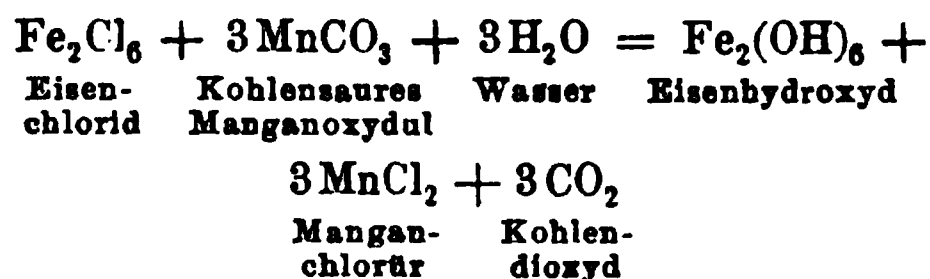


entspricht, ist jedoch praktisch nur von einer Fabrik (der Tennantschen in Glasgow) durchgeführt.

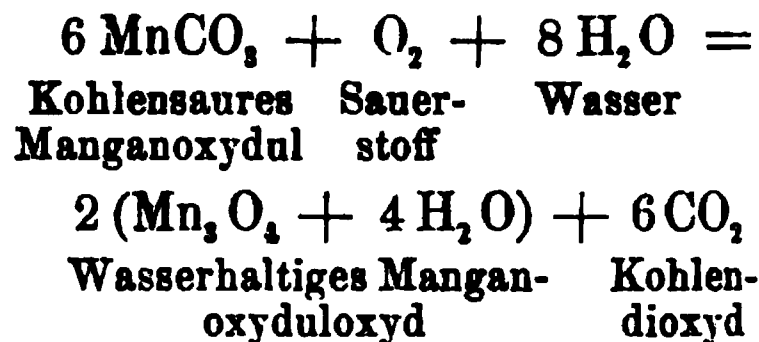
Eine noch ältere Methode ist von *Balmain* angegeben, welcher die Manganchlorürlösung nach der Abscheidung des Eisens mit Ammonkarbonat enthaltendem sog. Gaswasser behandelt und das so entstandene unlösliche Manganokarbonat auf Flammenöfen erhitzt, wobei sich dasselbe in ein Gemisch von Superoxyd und anderen Oxyden umwandelt, welches — allerdings weit weniger rentabel als der nach *Weldon* fabrizierte künstliche Braunstein — zur Chlorentwicklung verwandt werden kann.

**Erkl. 1248.** Aus der bei der Chlordarstellung mittelst Salzsäure und Braunstein zurückbleibenden Manganbrühe lässt sich reines Manganchlorür folgendermassen erhalten:

Zur Entfernung des als Eisenchlorid gelösten, von dem Eisengehalt des natürlichen Braunsteins herrührenden Eisen wird die technische Manganchlorürlösung mit soviel kohlensaurem Manganoxydul versetzt, dass alles Eisenchlorid in (unlösliches) Hydroxyd verwandelt wird entsprechend der Gleichung:

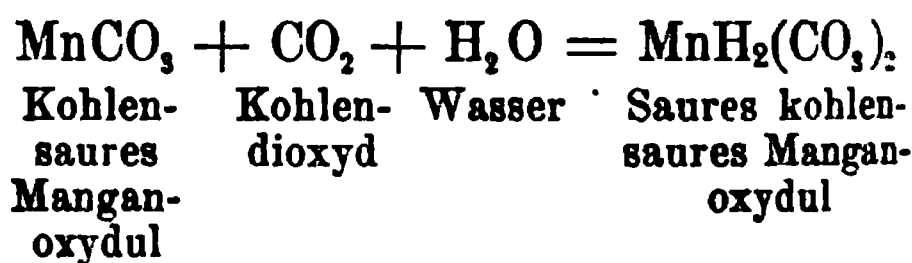


In obiger Weise erhalten bildet dasselbe einen weissen, amorphen, wasserhaltigen Niederschlag, welcher in feuchtem Zustande an der Luft sehr schnell oxydiert wird, indem derselbe sich entsprechend der Gleichung:

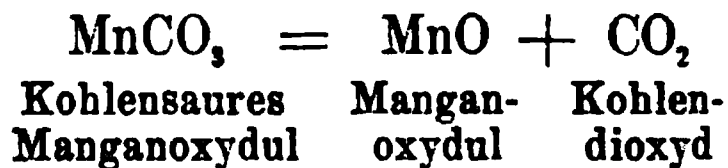


zum Teil in wasserhaltiges Manganoxyduloxyd verwandelt, welches Braunfärbung bedingt. Weit beständiger ist das kohlensaure Manganoxydul, wenn bei seiner Abscheidung ein Ueberschuss von kohlensaurem Alkali vermieden oder, was noch besser ist, wenn saures kohlensaures Alkali angewandt wird. Der so erhaltene weisse Niederschlag verändert sich an der Luft fast gar nicht und besitzt die Zusammensetzung  $= \text{MnCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

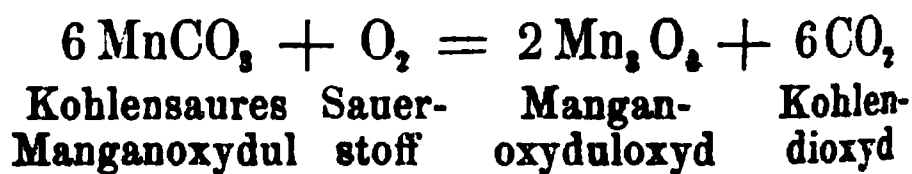
Aehnlich dem kohlensauren Calcium ist es in kohlendioxydhaltigem Wasser leicht löslich <sup>1)</sup>, wobei es als saures Karbonat in Lösung geht:



Beim Erwärmen unter Luftabschluss oder in der Atmosphäre eines indifferenten Gases (z. B. Wasserdampf) verwandelt es sich gemäss der Gleichung:



unter Freiwerden von Kohlendioxyd in Manganoxydul, während es sich beim Glühen an der Luft gleichfalls unter Kohlendioxydentwicklung in Manganoxyduloxyd zersetzt:



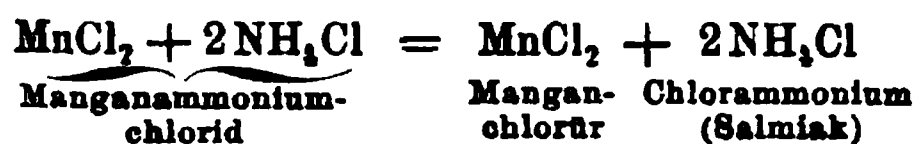
Wie alle Karbonate wird es von Säuren

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1246.

Von dem entstandenen Hydrat kann die Manganchlorürlösung abgegossen und in dieser Form für die meisten Zwecke, besonders in der Färberei, direkt verwandt werden.

**Erkl. 1249.** 100 Teile Wasser lösen bei 10° ungefähr 38 Teile wasserfreies Manganchlorür, 46 Teile bei 30° und 55 Teile bei 63°; in der gleichen Menge Wasser lösen sich vom wasserhaltigen Salz ( $\text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ) bei 10° bereits 150 Teile, bei 30° etwa 270 Teile.

**Erkl. 1250.** Das wasserfreie Manganchlorür bildet sich aus dem Ammondoppelsalz im Sinne der Gleichung:



**Erkl. 1251.** Genauer untersucht sind die folgenden Doppelchloride des Mangans:

- 1). Manganchlorür-Chlorrubidium =  $\text{MnCl}_2 + 2\text{RbCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ ,
- 2). Manganchlorür-Chlorcaesium =  $\text{MnCl}_2 + 2\text{CsCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ ,
- 3). Manganchlorür-Chlorammonium =  $\text{MnCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ .

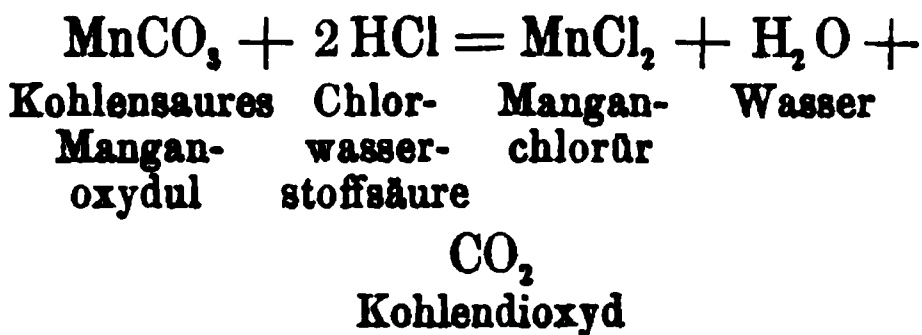
Dieselben entstehen beim Vermischen der wässerigen gesättigten Lösungen der beiden betreffenden Salze und scheiden sich direkt in kristallisierter Form aus.

**Erkl. 1252.** Das Manganbromür ( $\text{MnBr}_2$ ) und das Manganjodür ( $\text{MnJ}_2$ ) sind durch Auflösen von kohlen saurem Mangan oxydul in Brom- bzw. Jodwasserstoffsäure erhalten worden. Dieselben kristallisieren, sind aber wenig beständig, indem sich das Bromür selbst bei gelindem Erwärmen leicht zersetzt und das Jodür schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Jodabscheidung verändert wird.

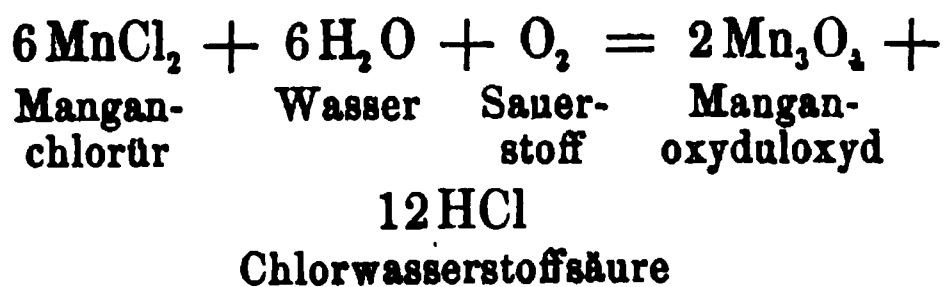
Beim Auflösen von Manganokarbonat in wässriger Fluorwasserstoffsäure bildet sich Manganfluorür ( $\text{MnF}_2$ ), welches kristallisiert und sehr beständig ist. Von Interesse ist die Doppelverbindung desselben mit Siliciumfluorid, das Mangansiliciumfluorid oder Kieselfluormangan ( $\text{MnF}_2 + \text{SiF}_4$ ), welches sich beim Eindampfen einer Lösung von Manganokarbonat in Kieselfluorwasserstoffsäure in grossen hexagonalen Kristallen abscheidet.

ren unter Entweichen von Kohlendioxyd in das Salz der betreffenden Säure übergeführt <sup>1)</sup>).

3). Das Manganchlorür <sup>2)</sup>, Manganchlorid oder Chlormangan =  $\text{MnCl}_2$ , wird am zweckmässigsten durch Auflösen von kohlen saurem Mangan oxydul in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gewonnen, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:



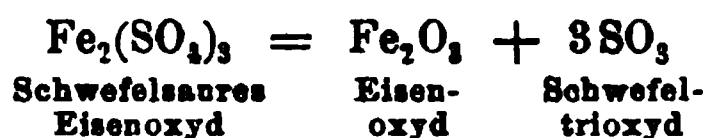
Beim Eindampfen der so erhaltenen wässerigen Lösung kristallisiert es in rosenrot gefärbten, monoklinen, wasserhaltigen Tafeln von der Zusammensetzung:  $\text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Das wasserhaltige Salz ist in Wasser sehr und in Alkohol ziemlich leicht löslich <sup>3)</sup>. Beim Erhitzen schmilzt es im Kristallwasser und zerfällt dann in ein weisses Pulver, welches das wasserärmere Salz:  $\text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  darstellt. Wasserfrei lässt es sich nur erhalten <sup>4)</sup> entweder durch Erhitzen des wasserhaltigen Salzes in einer Chlorwasserstoffatmosphäre oder durch Glühen des Mangan-Ammoniumdoppelsalzes: ( $\text{MnCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ ), welches letzteres unter Abgabe des Chlorammoniums in das wasserfreie Salz übergeht. Dieses schmilzt leicht und erstarrt beim Erkalten zu einer blätterigen rötlichen Masse, lässt sich aber nicht verflüchtigen. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich. Beim Erhitzen an der Luft erleidet es langsam Zersetzung, indem unter dem Einfluss der atmosphärischen Feuchtigkeit Salzsäuregas entweicht und unter Aufnahme von Sauerstoff Oxyduloxyd zurückbleibt, wie es der folgenden Gleichung entspricht:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1247. | <sup>3)</sup> Siehe Erkl. 1249.  
<sup>2)</sup> „ „ 1248. | <sup>4)</sup> „ „ 1250.

**Erkl. 1253.** Das chlorsaure Manganoxydul =  $\text{Mn}(\text{ClO}_3)_2$ , das jodsaure Manganoxydul =  $\text{Mn}(\text{JO}_3)_2$ , und das überjodsaure Manganoxydul =  $\text{Mn}(\text{JO}_4)_2$  sind durch doppelte Umsetzung dargestellt, besitzen aber keinerlei Bedeutung.

**Erkl. 1254.** Um aus gewöhnlichem eisenhaltigem Braunstein reines schwefelsaures Manganoxydul zu bereiten, löst man ersteren in verdünnter Schwefelsäure, wobei neben Manganosulfat gleichfalls lösliches Ferrisulfat entsteht. Die filtrierte Lösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand schwach geglüht. Infolgedessen verwandelt sich das schwefelsaure Eisenoxyd gemäss der Gleichung:

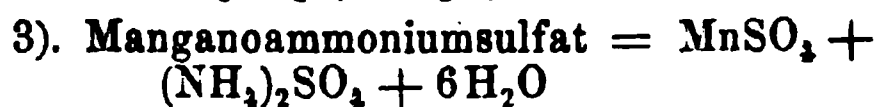
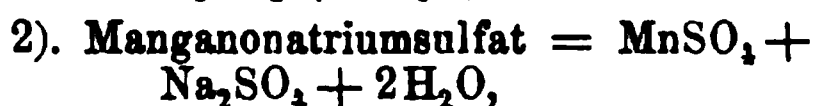
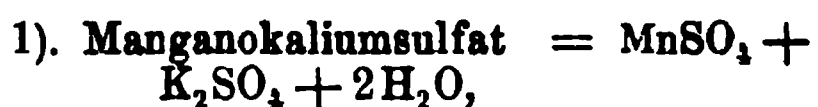


unter Schwefeltrioxydentwicklung in unlösliches Eisenoxyd, so dass bei der Behandlung des erkalteten Rückstandes nur Manganosulfat in Lösung geht. Durch Eindampfen bis zur beginnenden Kristallisation wird aus der so erhaltenen Flüssigkeit reines wasserhaltiges, schwefelsaures Manganoxydul gewonnen. }

**Erkl. 1255.** Das siebenfachgewässerte Manganosulfat kristallisiert monoklin und ist mit dem Eisenvitriol ( $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ) isomorph, das fünffachgewässerte trikline Sulfat ist mit dem Kupfervitriol ( $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ ) isomorph.

Das 4 Moleküle Kristallwasser enthaltende Manganosulfat verliert beim Erhitzen (gegen  $115^\circ$ ) 3 Moleküle, während das letzte selbst bei  $200^\circ$  nicht entweicht. Wegen dieser festen Bindung des einen Moleküls wird — ähnlich wie dem Magnesiumsulfat — auch diesem wasserhaltigen Salze die kompliziertere Zusammensetzung:  $\text{MnH}_2\text{SO}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{MnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  von vielen Chemikern zugeschrieben.

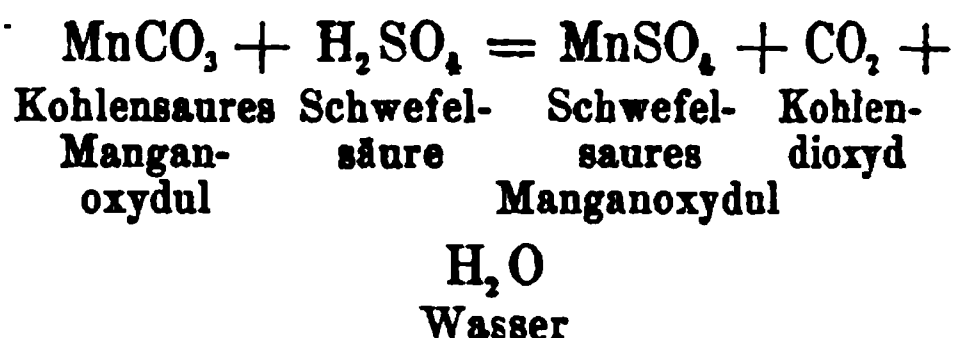
**Erkl. 1256.** Von den Alkalidoppelsulfaten sind das



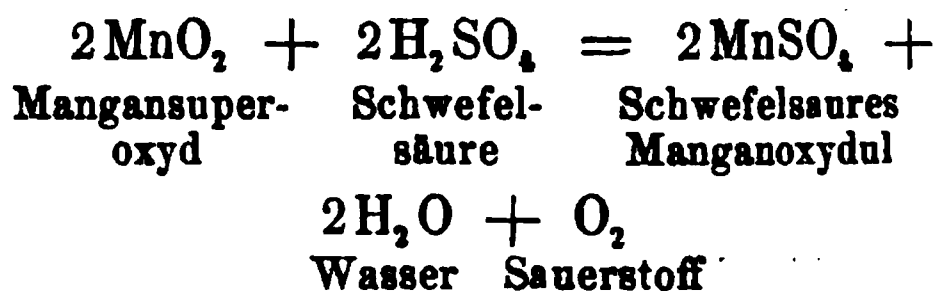
durch Vermischen der beiden betreffenden gesättigten Salzlösungen dargestellt worden.

Das Manganchlorür vermag mit verschiedenen Alkalihaloiden gut kristallisierende Doppelsalze <sup>1)</sup> zu bilden <sup>2)</sup>.

4). Das schwefelsaure Manganoxydul oder Manganosulfat =  $\text{MnSO}_4$ , welches entweder durch Auflösen von Mangankarbonat in verdünnter Schwefelsäure gemäss der Gleichung:



oder bei der Behandlung irgend eines Manganoxyds, z. B. aus Mangansuperoxyd, entsprechend der Gleichung:



dargestellt wird <sup>3)</sup>, scheidet sich beim Eindampfen der auf die eine oder andere Weise erhaltenen wässerigen Auflösung als rosenrot gefärbtes, wasserhaltiges Salz ab, dessen Wassergehalt von der Temperatur abhängig ist, bei welcher die Abscheidung erfolgt, indem sich unterhalb  $6^\circ$  ein siebenfachgewässertes <sup>4)</sup> Salz ( $\text{MnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ), zwischen  $7$  und  $20^\circ$  ein fünffachgewässertes <sup>5)</sup> ( $\text{MnSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ ) und oberhalb  $20^\circ$  ein Salz <sup>6)</sup> mit 4 Molekülen Kristallwasser ( $\text{MnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ ) bildet. Wasserfrei erhält man das Manganosulfat durch Glühen dieser wasserhaltigen Salze, und in dieser Form bildet es eine weisse, nicht kristallinische Masse.

Das Manganosulfat, sowohl das wasserhaltige als auch das wasserfreie Salz, ist in Wasser leicht löslich und zeigt ausser den für alle löslichen Manganoxydulsalze charakteristischen Reaktionen auch die Umsetzungen, durch welche die löslichen Sulfate gekennzeichnet sind.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1251.

<sup>2)</sup> „ die Erkl. 1252 und 1253.

<sup>3)</sup> „ Erkl. 1254.

<sup>4)</sup> „ „ 1255.

<sup>5)</sup> „ ebendasselbst.

<sup>6)</sup> „ ebendasselbst.

$$\text{MnO}_2 + 2\text{SO}_2 = \text{MnS}_2\text{O}_6$$

Mangansuper-  
oxyd

Schwefel-  
dioxyd

Unterschweflig-  
saures Mangan-  
oxydul

$$\text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 = \text{MnB}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SO}_4$$

Schwefel-	Natrium-	Mangano-	Schwefel-
saures	pyroborat	tetraborat	saures
Manganoxydul	(Borax)		Natrium

2) " " " 1258—1260.



Phosphorsäure das einfachsaure oder zweibasische orthophosphorsaure Mangan bildet, welches in feinen, hellroten, wasserhaltigen Prismen kristallisiert von der Formel:  $\text{MnHPO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

### b). Ueber die Manganoxysalze.

**Frage 263.** Was ist über die wichtigeren Manganoxysalze anzuführen?

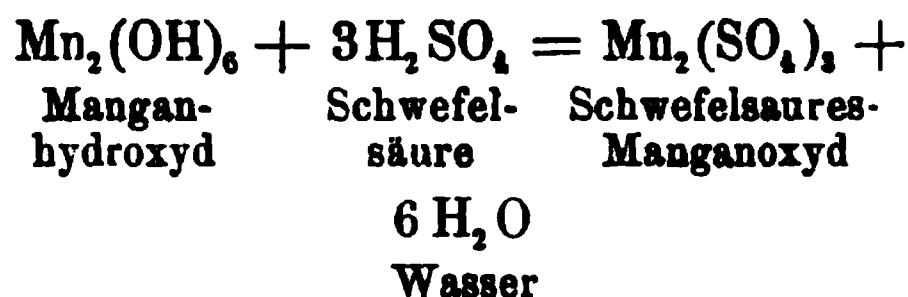
**Antwort.** Eingehender untersucht sind von den Manganoxyd- oder Manganidsalzen nur

a). das schwefelsaure Manganoxyd . . . =  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ ,

b). das orthophosphorsaure Manganoxyd =  $\text{Mn}_2(\text{PO}_4)_3$ .

**Erkl. 1261.** Bei der Behandlung des schwefelsauren Manganoxys mit Wasser wird ersteres sofort total unter Abscheidung von braunem Manganoxydhydrat ( $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ) zersetzt.

1). Das schwefelsaure Manganoxyd oder Manganidsulfat =  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$  wird durch Erwärmen von Manganidhydrat mit ziemlich konzentrierter Schwefelsäure gemäss der Gleichung:

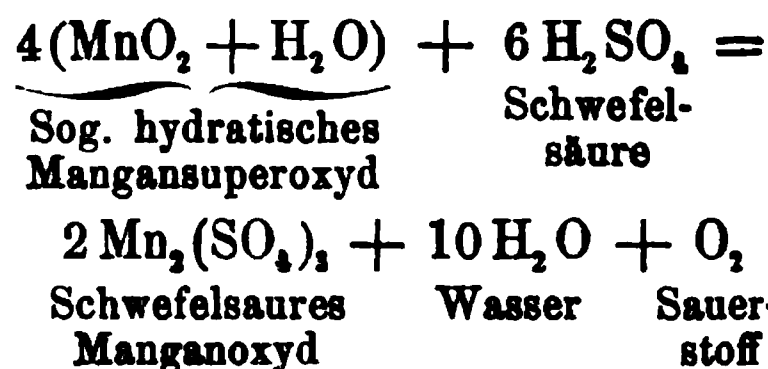


**Erkl. 1262.** Der Mangankaliumalaun =  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$  bildet dunkelviolettgefärbte Oktaeder und der Manganammoniumalaun =  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert in dunkelroten Oktaedern. Beide Manganalaune erleiden schon beim Auflösen in Wasser Zersetzung, indem dieselben zunächst in ihre Bestandteile zerfallen, von denen sich das Manganisulfat entsprechend der Gleichung:



weiter in wasserhaltiges unlösliches Manganoxyd und Schwefelsäure umgesetzt.

oder aus sog. hydratischem Mangansuperoxyd =  $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure auf  $140^\circ$  dargestellt. Im letzteren Falle entspricht seine Bildung der Gleichung:

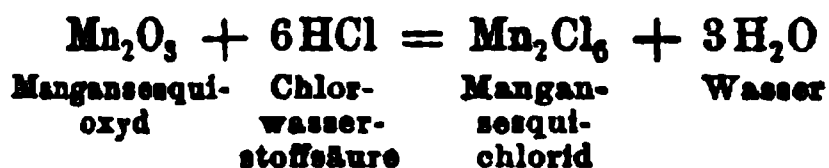


Aus den so gewonnenen grügefärbten Lösungen scheidet sich beim Erkalten das Manganoxysulfat ab, welches nach dem Trocknen (am besten auf Thon in einem Exsikkator) ein dunkelgrünes Pulver darstellt. Dasselbe ist äusserst hygroskopisch und zerfliesst<sup>1)</sup> an feuchter Luft zu einer violetten Flüssigkeit, aus der sich allmählich braunes, wasserhaltiges Mangan-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1261.



**Erkl. 1263.** Manganchlorid oder Manganesesquichlorid =  $Mn_2Cl_6$  ist in fester Form nicht bekannt; ob sich dasselbe beim Auflösen von Manganoxyd in kalter Salzsäure bildet, wie es der Gleichung:

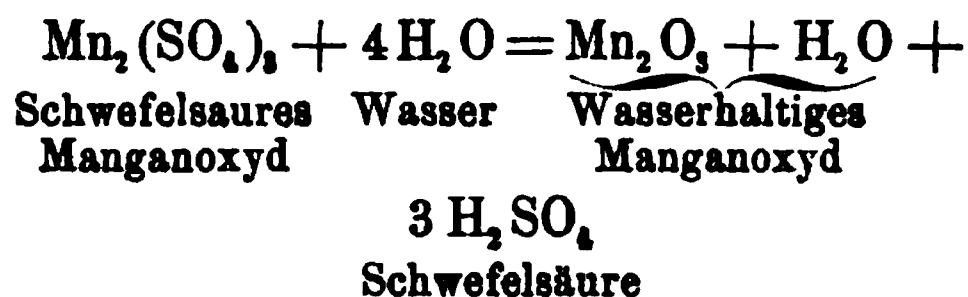


entsprechen würde, ist nicht sicher nachgewiesen. Dagegen ist das Manganesesquifluorid =  $Mn_2F_6$  durch Verdampfen einer Auflösung von Manganoxydhydrat in Flusssäure erhalten worden:

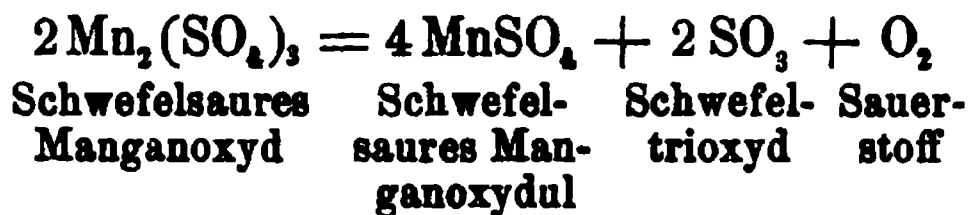


**Erkl. 1264.** Die Manganoxyd- oder Manganidsalze, welche sich von dem Manganesesquioxid =  $Mn_2O_3$  ableiten, entsprechen denen des Aluminiums, Eisens und Chroms, sind letzteren sehr ähnlich und mit denselben isomorph. Für sie ist ihre grosse Unbeständigkeit charakteristisch, infolge deren sie äusserst leicht zu Manganoxydulsalzen reduziert werden.

oxyd niederschlägt, das sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:



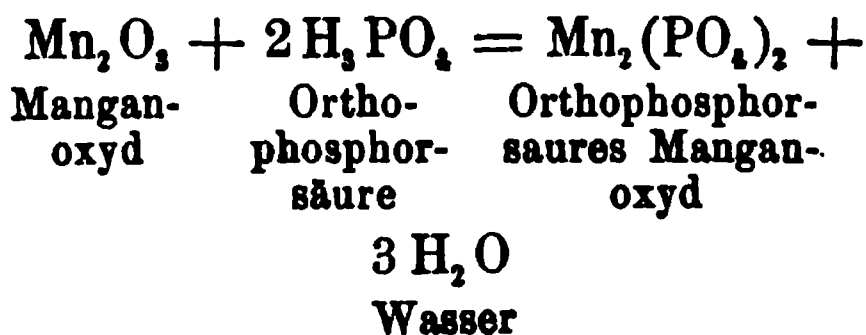
Das getrocknete Pulver erleidet beim Erhitzen (gegen 160°) totale Zersetzung, indem sich gemäss der Gleichung:



unter Entwicklung von Schwefeltrioxyd und Sauerstoff das beständige Mangansulfat bildet.

Charakteristisch für das Manganidsulfat ist die Eigenschaft, sich beim Vermischen seiner konzentrierten Lösungen in Schwefelsäure mit schwefelsaurem Kalium oder -Natrium bei einer genügenden Konzentration in Form von tiefviolett gefärbten Manganidalaunen<sup>1)</sup> von der Formel:  $Mn_2K_2(SO_4)_4 + 24H_2O$  bzw.  $Mn_2Na_2(SO_4)_4 + 24H_2O$  abzuscheiden, die den wahren Alaunen (Aluminiumalkalisulfaten) völlig entsprechen<sup>2)</sup>.

2). Das neutrale orthophosphorsaure Manganoxyd oder Manganidorthophosphat =  $Mn_2(PO_4)_2$  lässt sich folgendermassen gewinnen: Man erhitzt Manganoxyd mit überschüssiger Phosphorsäure solange, bis diese zu entweichen anfängt. Der so erhaltene, in der Wärme blaue, beim Erkalten purpurfarbene Rückstand enthält neben unveränderter Phosphorsäure das neutrale orthophosphorsaure Manganoxysalz, dessen Bildung im Sinne der Gleichung:

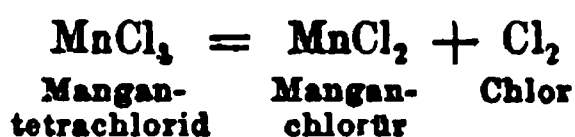


erfolgt. Bei der Behandlung mit Wasser

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1262.

<sup>2)</sup> „ „ 1263.

**Erkl. 1265.** Als Salze des Mangandioxyds bezeichnet man eine Reihe von Verbindungen, die wegen ihrer grossen Unbeständigkeit nur wenig untersucht sind. Dahin gehören besonders Mangantetra- oder -superchlorid =  $\text{MnCl}_4$ . Dasselbe soll bei der Einwirkung von Salzsäure auf Braunstein in der Kälte als tiefbraune Lösung entstehen, konnte jedoch nicht isoliert werden, da es äusserst leicht in Manganchlorür unter Chlorverlust übergeht:



löst sich dasselbe mit violettroter Farbe, und aus der infolge der gleichfalls gelösten Orthophosphorsäure sauer reagierenden Flüssigkeit scheidet sich — nach vorausgegangener Neutralisation — das wasserhaltige Manganidorthophosphat =  $\text{Mn}_2(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  als amethystrotes Pulver aus, welches in reinem Wasser nur unter Zersetzung, in Phosphorsäure dagegen unzersetzt löslich ist.

Wichtigkeit besitzt dieses Salz insofern, als es sich beim qualitativen Nachweise des Mangans mittelst der sogen. Phosphorsalzperle bildet und die amethystrote Färbung der letzteren, welche durch das entstandene Manganidorthophosphat bedingt wird, sicher und schnell die Gegenwart von Mangan erkennen lässt <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1264 und 1265.

### c). Mangansäuresalze.

**Frage 264.** Was ist über die wichtigeren Mangansäuresalze anzuführen?

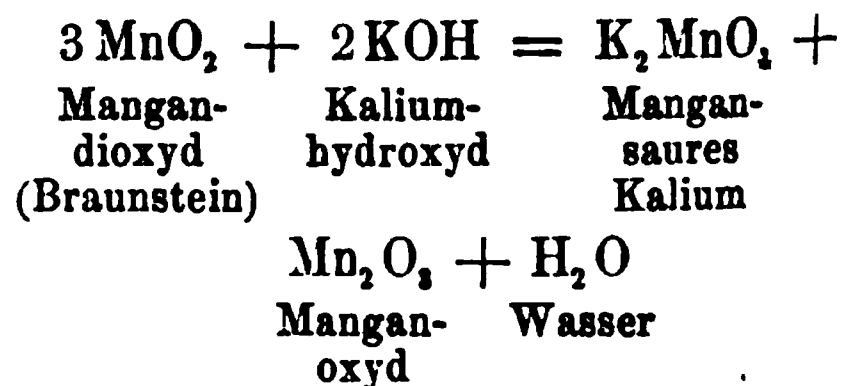
**Erkl. 1266.** Bei der Darstellung des mangansauren Kaliums verfährt man zweckmässig folgendermassen: Ein Gemisch von 8 Gewichtsteilen fein pulverisiertem Braunstein und 7 Gewichtsteilen chlorsaurem Kalium wird mit einer stark konzentrierten wässerigen Lösung von 10 Teilen Kaliumhydrat zu einem Breie angerührt und dieser nach dem Trocknen in Thontiegeln einige Zeit lang bei schwacher Rotglut erhitzt.

Die so erhaltene schwarzgrüne Masse liefert nach dem Auflösen in wenig Wasser und nach dem Verdunstenlassen letzterer Lösung im Vakuum das wasserfreie Kaliummanganat =  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ .

**Antwort.** Von den Mangansäuresalzen, welche einerseits der hypothetischen Mangansäure ( $\text{H}_2\text{MnO}_4$ ), andererseits der Uebermangansäure ( $\text{HMnO}_4$ ) entsprechen, besitzen die folgenden hervorragende theoretische und praktische Bedeutung:

- a). Mangansäures Kalium =  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ,
- b). Uebermangansäures  
Kalium . . . . . =  $\text{KMnO}_4$ .

1). Das mangansaure Kalium oder Kaliummanganat =  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  wird praktisch dargestellt <sup>1)</sup> durch Zusammenschmelzen von pulverisierten Braunstein entweder mit Aetzkali allein oder mit diesem unter gleichzeitigem Zusatz oxydierender Substanzen (chlorsaurem Kalium u. s. w.), wobei dessen Bildung im Sinne der nachstehenden Gleichungen erfolgt:

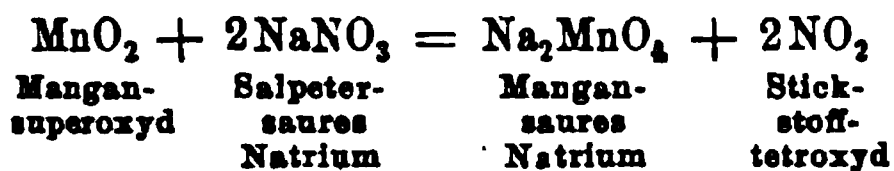


<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1266.

**Erkl. 1267.** Das mangansaure Kalium oder Kaliummanganat =  $K_2MnO_4$  ist mit dem schwefelsauren Kalium ( $K_2SO_4$ ) und chromsauren Kalium ( $K_2CrO_4$ ) isomorph.

**Erkl. 1268.** Wegen des überaus leichten Farbenwechsels, den wässrige Kaliummanganatlösungen an der Luft erleiden, indem sich das grüngefärbte Manganat in rotes Permanganat verwandelt, ist das mangansaure Kalium als sog. „mineralogisches Chamaeleon“ bezeichnet worden. Es ist aber zu beachten, dass dieser Farbumschlag bei Gegenwart freier Alkalien nicht eintritt.

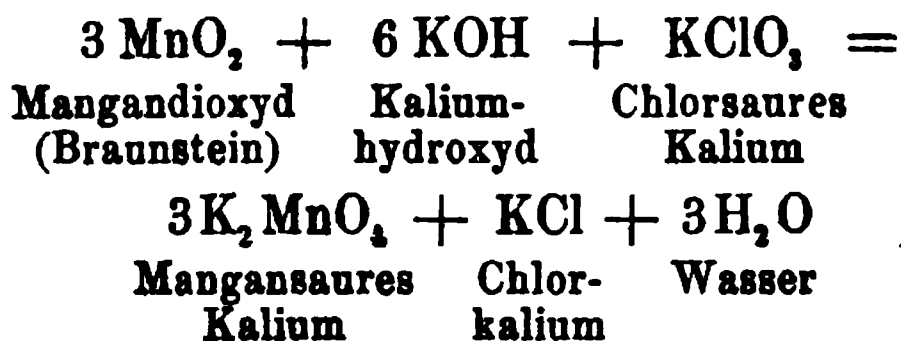
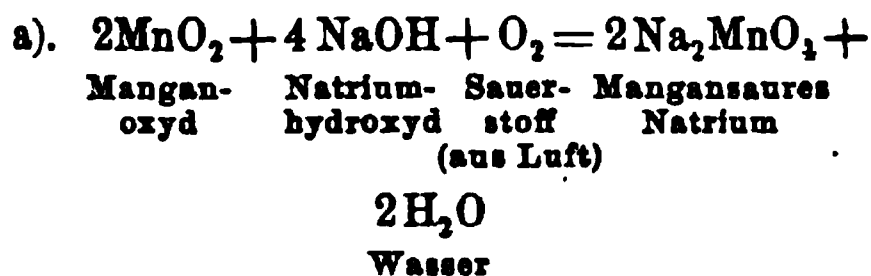
**Erkl. 1269.** Mangansaures Natrium oder Natriummanganat =  $Na_2MnO_4$  wird durch Erhitzen gleicher Gewichtsteile Mangansuperoxyd und Natriumnitrat bis zur hohen Rotglut gewonnen. Seine Bildung entspricht der Gleichung:



Es kristallisiert aus der konzentrierten wässrigen Auflösung der Schmelze in hellgrünen, monoklinen Prismen von der Zusammensetzung  $Na_2MnO_4 + 10H_2O$ . Dasselbe ist mit dem kristallisierten Glaubersalz isomorph ( $Na_2SO_4 + 10H_2O$ ).

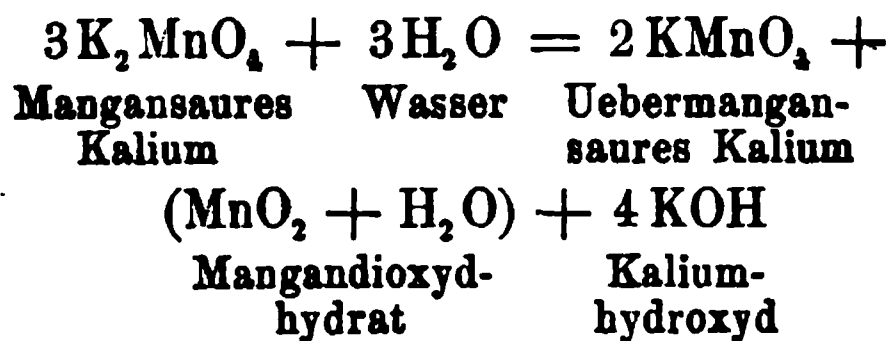
Durch Zusammenschmelzen von Manganoxyden mit salpetersaurem Baryum ist auch das Baryummanganat ( $BaMnO_4$ ) erhalten worden.

**Erkl. 1270.** Die mangansauen Salze sind ferner von grosser Wichtigkeit, weil sie bei einem kontinuierlichen Verfahren zur Sauerstoffbereitung eine wesentliche Rolle spielen. Demselben liegt folgendes Prinzip zu Grunde: Braunstein oder andere Manganoxyde werden mit einer gleichen Gewichtsmenge Aetznatrons unter Luftzutritt erhitzt, wobei sich gemäss der Gleichung:

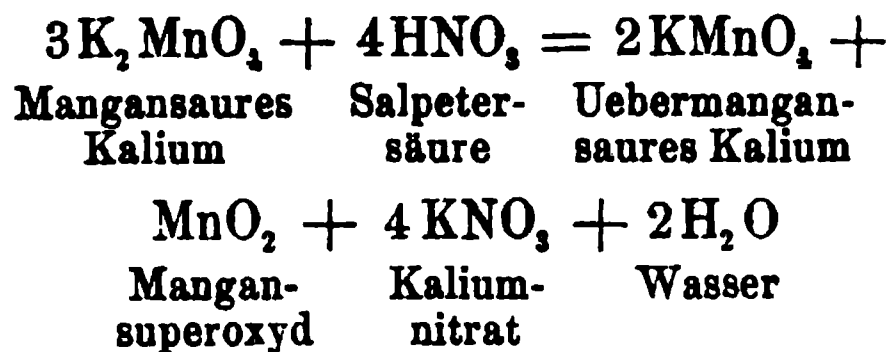


Die nach diesen beiden Verfahren gewonnene schwarzgrüngefärbte Masse löst sich in ein wenig Wasser mit intensiv dunkelgrüner Farbe, und aus dieser Lösung kristallisiert beim Eindampfen im Vakuum das obige Salz ( $K_2MnO_4$ ) in dunkelgrünen metallglänzenden, rhombischen Prismen.

Dasselbe <sup>1)</sup> löst sich in wenig Wasser mit grüner Farbe, in vielem Wasser nur bei Gegenwart freier Alkalien ohne Zersetzung auf. Von vielem Wasser wird es vollständig zersetzt, indem die anfänglich grüne Lösung dunkelrote Farbe <sup>2)</sup> annimmt (herrührend von entstandenem übermangansaurem Kalium) und gleichzeitig braunes Mangandioxydhydrat sich abscheidet. Diese Umsetzung entspricht der Gleichung:



Die gleiche Umsetzung — jedoch weit schneller — wird durch Zusatz freier Säuren, z. B. Salpetersäure, zu der grünen Manganatlösung hervorgerufen, wobei sich die folgende Reaktion vollzieht:



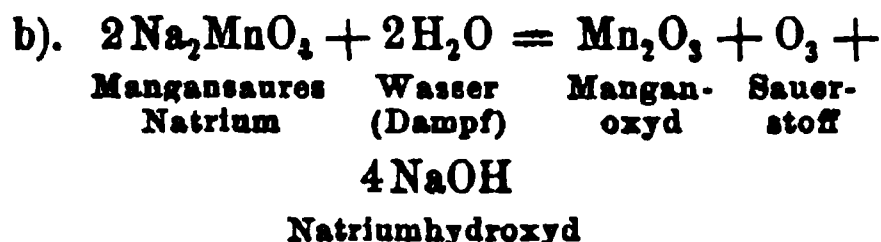
Das mangansaure Kalium besitzt grosse Wichtigkeit, weil es bei der Darstellung von übermangansaurem Kalium eine grosse Rolle spielt <sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1267.

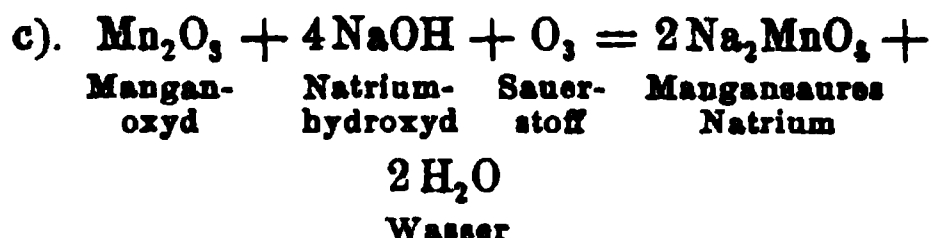
<sup>2)</sup> Siehe Erkl. 1268.

<sup>3)</sup> „ die Erkl. 1269 und 1270.

mangansaures Natrium ( $\text{Na}_2\text{MnO}_4$ ) bildet. Letzteres verwandelt sich nun beim Ueberleiten von erhitztem Wasserdampf in umgekehrtem Sinne entsprechend der Gleichung:



unter Freiwerden von Sauerstoff in ein Gemenge von Manganoxyd und Aetznatron. Letztere beiden liefern jedoch beim Glühen im Luftstrome wieder mangansaures Salz, dessen Bildung im Sinne der folgenden Gleichung verläuft:

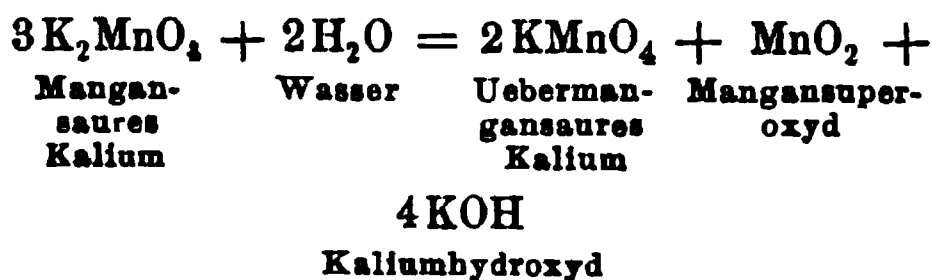


Aus dem so erhaltenen Natriummanganat lässt sich von neuem nach b) mittelst Wasserdampf Sauerstoff gewinnen, indem so fortgesetzt Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft und Abgabe von reinem Sauerstoff stattfindet, ohne dass neues Material (Manganoxyd und Natron) erforderlich ist.

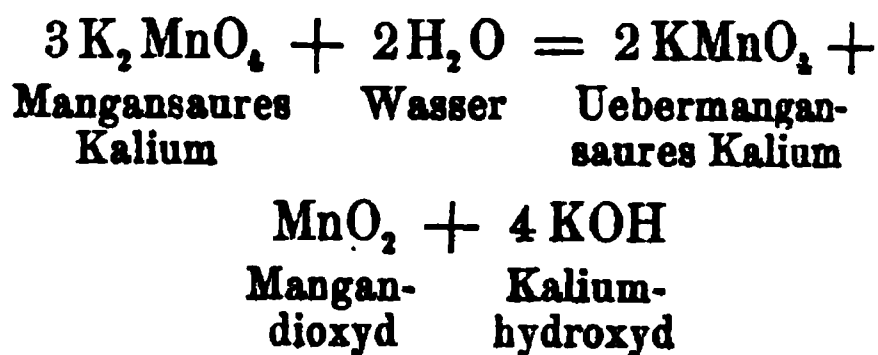
**Erkl. 1271.** Für das übermangansaure Kalium existieren noch die folgenden Bezeichnungen: Kaliumpermanganat und Kaliumhyperpermanganat, welchen die lateinischen Namen: Kalium hypermanganicum, — permanganicum und — supermanganicum entsprechen. Von den Franzosen wird es Permanganate de potasse, von den Engländern Permanganate of potash genannt.

**Erkl. 1272.** Im Grossen wird das Kaliumpermanganat aus dem zunächst bereiteten Manganat in der Weise erhalten, dass man letzteres mit soviel Wasser kocht, bis sich gerade alles — ausser dem nebenher entstandenen unlöslichen Mangansuperoxyd — gelöst hat. Die klare Flüssigkeit wird durch Asbest filtriert und bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft.

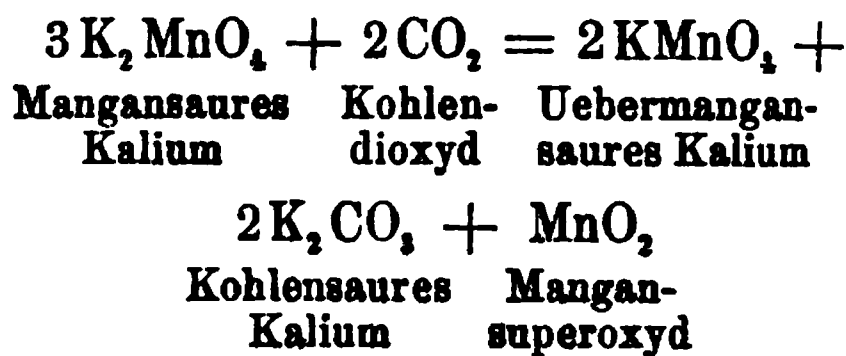
Da beim Auflösen der Schmelze, welche aus Kaliummanganat ( $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ) besteht, entsprechend der Gleichung:



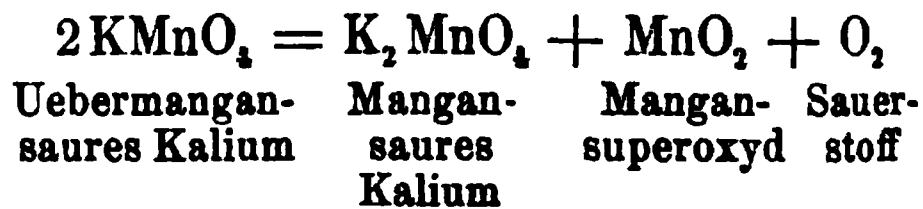
2). Das übermangansaure Kalium<sup>1)</sup> oder Kaliumpermanganat =  $\text{KMnO}_4$  bildet<sup>2)</sup> sich erstens bei der Behandlung von mangansaurem Kalium mit viel Wasser entsprechend der Gleichung:



zweitens beim Durchleiten von Kohlendioxyd durch die wässrige Lösung des Kaliummanganats, bis die grüne Färbung in eine rein rote übergegangen ist, im Sinne der Gleichung:



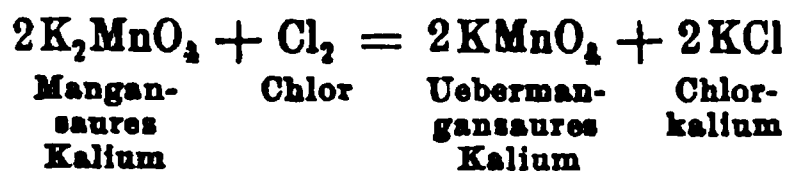
Beim Eindampfen der so gewonnenen Lösungen kristallisiert dasselbe in grossen, schwarzgrünen, metallisch glänzenden, im durchfallenden Lichte purpurroten, rhombischen Prismen vom spezifischen Gewichte 2,7. In Wasser ist dasselbe ziemlich leicht und zwar mit der charakteristisch purpurroten Farbe löslich. Beim Erhitzen (gegen  $240^\circ$ ) zersetzt sich dasselbe unter Abgabe von Sauerstoff in ein Gemisch von mangansaurem Kalium und Mangansuperoxyd gemäss der Gleichung:



Von Säuren wird das Salz<sup>3)</sup> besonders in Lösung schnell zersetzt, indem die zunächst entstehende Uebermangansäure unter Sauerstoffabgabe in Mangandioxyd zerfällt; diese Reaktion nimmt bei Anwendung von Schwefelsäure folgenden Verlauf:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1271.  
<sup>2)</sup> „ „ 1272.  
<sup>3)</sup> „ „ 1273.

ein Drittel des Mangans als Superoxyd verloren geht, so wendet man auf *Staedlers* Vorschlag jetzt zur Ueberführung des Manganats in Permanganat vielfach Chlor an, d. h. man bewirkt die Bildung von Kaliumpermanganat entsprechend der Gleichung:



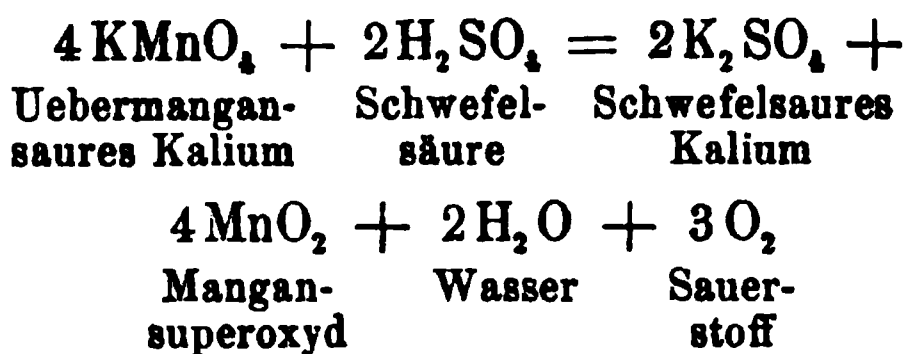
**Erkl. 1273.** Ausser dem übermangansau-  
ren Kalium ist in ganz analoger Weise das  
Natriumpermanganat =  $\text{NaMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  dar-  
gestellt worden. Die übrigen Permanganate der  
Erd- und Schwermetalle sind gleichfalls bekannt,  
aber ohne jede Bedeutung.

**Erkl. 1274.** Auf der leichten Ueberführbar-  
keit der Eisenoxydsalze in Oxydsalze ver-  
mittelt Kaliumpermanganat in schwefelsaurer  
Lösung beruht die Anwendung von Kaliumper-  
manganatlösungen in der Titrieranalyse zur Be-  
stimmung der Eisenoxydsalze.

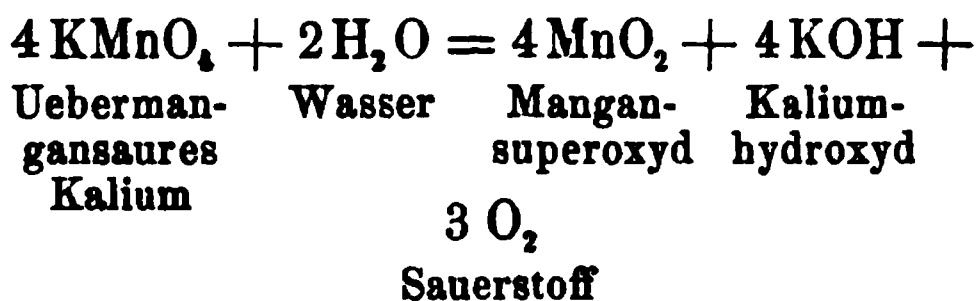
**Erkl. 1275.** Ueber die Darstellung von Sauer-  
stoff mittelst Kaliumpermanganat vergl. Bd. I  
Antw. auf Frage 38.

**Erkl. 1276.** Als Desinfektionsmittel ver-  
wendet man meistens das billigere Natriumper-  
manganat ( $\text{Na}_2\text{MnO}_4$ ), dessen Lösung im Handel  
unter dem Namen *Condys Liquid*, d. h. *Condy-*  
*sche Flüssigkeit*, vorkommt. Als Kühnes Des-  
inficiens wird ferner ein Gemisch von obigem  
Natriumsalz und schwefelsaurem Eisenoxyd auf  
den Markt gebracht. Aeusserst verdünnte Lö-  
sungen von Kaliumpermanganat dienen auch  
als Mundwasser.

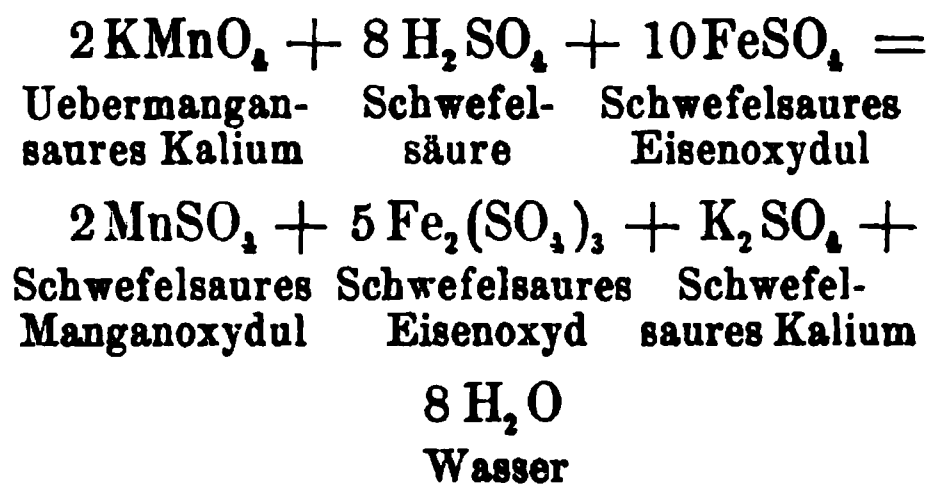
**Erkl. 1277.** Wegen seiner zu stark oxy-  
dierenden Wirkungen findet das Kaliumperman-  
ganat in der Bleicherei nur beschränkte An-  
wendung; vielfach wird es zum Vorbeizen von  
Holz benutzt.



Dasselbe vermag ferner äusserst leicht  
in seinen Lösungen oxidierbare Substan-  
zen zu oxydieren, wobei es zu Mangan-  
dioxyd reduziert wird oder, falls freie  
Säuren zugegen sind, sich in Mangano-  
salz verwandelt. In Berührung mit ge-  
wissen organischen Substanzen (Papier  
u. s. w.) zersetzt es sich in seinen Lö-  
sungen rasch unter Ausscheidung von  
Mangansuperoxyd, während der nach der  
Gleichung:



frei gewordene Sauerstoff die organische  
Substanz oxydiert. Von grosser Wich-  
tigkeit ist das überaus energische Oxy-  
dationsvermögen der Kaliumpermanganat-  
lösungen in Gegenwart freier Säuren,  
z. B. Schwefelsäure, indem dadurch ge-  
wisse Salze, z. B. schwefelsaures Eisen-  
oxydul, leicht in höhere Oxydationsstufen  
(im vorliegenden Falle: Eisenoxydsulfat)  
übergeführt werden können<sup>2)</sup>, indem fol-  
gende Umsetzung stattfindet:



Die vielseitige Anwendung, welche das  
übermangansaure Kalium erleidet und  
die auf dem überaus energischen Oxy-  
dationsvermögen desselben beruht, er-  
streckt sich hauptsächlich

1). auf die Darstellung von Sauerstoff<sup>1)</sup>,

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1274.

<sup>2)</sup> „ „ 1275.

2). auf die Bereitung von Desinfektionsmitteln <sup>1)</sup>),

3). auf gewisse Zweige der Bleicherei und Färberei <sup>2)</sup>).

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1276.

<sup>2)</sup> „ „ 1277.

## II. Ueber das Eisen.

Symbol = Fe. Atomgewicht = 56. Vierwertig.

### 1). Ueber die Darstellung und Eigenschaften des Eisens im allgemeinen.

**Frage 265.** Was ist hinsichtlich der Einteilung des metallischen Eisens zu bemerken?

**Erkl. 1278.** Unzweifelhaft ist das Eisen von allen Metallen das wichtigste und wertvollste; seine Anwendung erstreckt sich nicht nur auf alle Zweige der Technik, sondern auch auf die meisten Bedürfnisse des täglichen Lebens.

Den alten Kulturvölkern ist das Eisen bereits bekannt gewesen; da die Gewinnung desselben jedoch sehr schwierig war, so wurde im Altertum, selbst noch bei den Griechen, Bronze, jene Kupferzinnlegierung, als Material für die Fabrikation von Gerätschaften und Waffen benutzt. Erst nachdem die Abscheidung des Eisens aus seinen Erzen leicht bewerkstelligt werden konnte, trat an Stelle der Bronzezeit die Eisenzeit.

**Antwort.** Das metallische Eisen <sup>1)</sup> zerfällt entsprechend seiner Zusammensetzung bzw. Darstellungsweise in zwei grosse Gruppen:

- 1). chemisch reines Eisen,
- 2). sogen. Werkeisen, von welchem nach der Menge des darin enthaltenen Kohlenstoffs weiter die folgenden drei Hauptsorten unterschieden werden:
  - a). Roheisen mit höchstem Kohlenstoffgehalt,
  - b). Stahl mit mittlerem Kohlenstoffgehalt,
  - c). Schmiedeeisen mit geringstem Kohlenstoffgehalt.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1278.

### a). Ueber das chemisch reine Eisen.

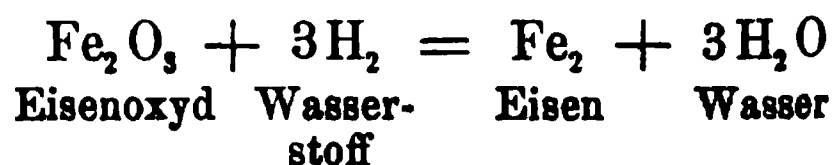
**Frage 266.** Wie wird chemisch reines Eisen gewonnen und durch welche Eigenschaften ist dasselbe charakterisiert?

**Erkl. 1279.** Das Eisen ist das verbreitetste aller Elemente. In gediegenem, metallischem Zustande findet es sich — zwar seltener — in den sog. Meteoriten als Meteoreisen, ferner ganz vereinzelt auf Gängen und Lagern einiger Gebirge. Weit wichtiger ist das Vorkommen der Eisenverbindungen in der Natur. Vor allem besitzen das Eisenoxyd, das kohlen saure Eisenoxydul und das Schwefeleisen hohe Bedeutung, da sie das Hauptmaterial für die technische Gewinnung des Eisens ausmachen.

In geringeren Mengen enthalten fast alle

**Antwort.** Absolut chemisch reines Eisen <sup>1)</sup> lässt sich nur erhalten:

1). durch Erhitzen von reinem Eisenoxyd in einer Wasserstoffatmosphäre, wobei es sich im Sinne der Gleichung bildet:



2). durch Glühen von oxalsaurem Eisen gleichfalls in einem Wasserstoffstrom entsprechend der Gleichung:

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1279 und 1280.



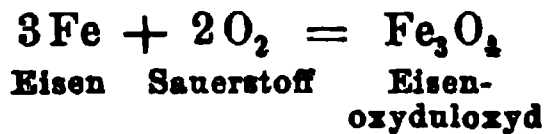
Mineralien Eisen; dasselbe findet sich ferner im Meerwasser, in sehr vielen Quellwassern, in jeder Ackererde und den darauf wachsenden Pflanzen, sowie im tierischen Organismus, besonders im Blut.

**Erkl. 1280.** Von hervorragender Wichtigkeit ist die Thatsache, dass chemisch reines Eisen für technische Zwecke nicht verwertbar, weil es zu schwer schmelzbar, zu weich und nicht zähe genug ist, dass das Eisen jedoch durch gewisse Beimengungen, vor allem Kohlenstoff, für die vielseitige technische Anwendung erst brauchbar wird.

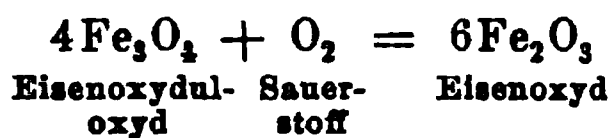
**Erkl. 1281.** Das auf elektrolytischem Wege aus den wässerigen Lösungen der Eisensalze abgeschiedene metallische Eisen ist stets wasserstoffhaltig.

**Erkl. 1282.** Beim Rosten des Eisens findet zugleich ein interessanter physikalischer Prozess statt. Das durch den Einfluss des in der Atmosphäre enthaltenen Sauerstoffs und Wassers entstandene Hydroxyd bildet mit dem unverändert gebliebenen metallischen Eisen ein Volta'sches Plattenpaar (vgl. *Klimpert*, Lehrbuch der Physik), und zwar liefert das Eisen den elektropositiven, das Eisenhydroxyd den elektronegativen Bestandteil, von denen ersterer sich mit dem Sauerstoff verbindet, infolgedessen die Oxydation eine fortgesetzte ist.

**Erkl. 1283.** Das metallische Eisen verwandelt sich beim Glühen an der Luft zunächst in Oxyduloxyd =  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  gemäss der Gleichung:



Letzteres geht erst bei höherer Temperatur unter Sauerstoffaufnahme entsprechend der Gleichung:

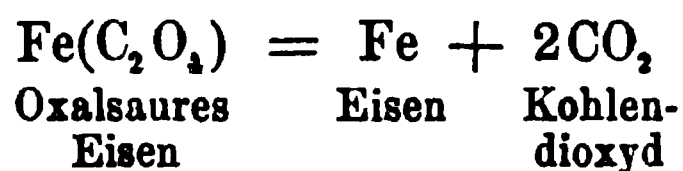
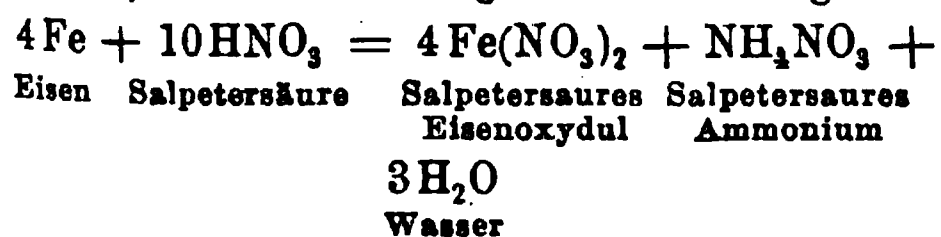


in Eisenoxyd ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) über.

**Erkl. 1284.** Ueber eine Methode zur Gewinnung von Wasserstoff durch Ueberleiten von Wasserdampf über glühendes Eisen vgl. Experiment 35, Bd. I.

**Erkl. 1285.** Gegen Salpetersäure zeigt das metallische Eisen ein eigentümliches Verhalten. Dasselbe wird von der verdünnten Säure zwar gelöst, aber ohne dass eine Wasserstoffentwicklung, wie sie bei Anwendung anderer verdünnten Säuren stattfindet, eintritt.

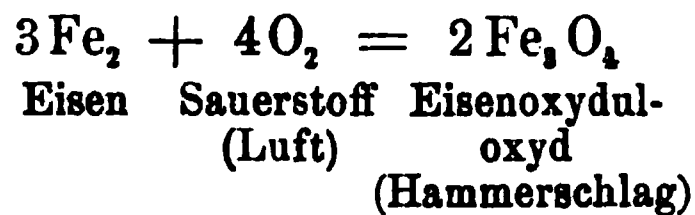
Diese Reaktion nimmt einen komplizierteren Verlauf, welcher der folgenden Gleichung:



Das chemisch reine Eisen<sup>1)</sup> bildet ein feines schwarzes Pulver, welches, wenn die Reduktion unter Rotglut stattfand, an der Luft Sauerstoff aufnimmt und zu Eisenoxyd unter Erglühen verbrennt, während das stark geglühte Pulver nicht selbstentzündlich (pyrophorisch) ist. In kompakter Form (durch Erhitzen bis zum Schmelzen gewonnen) ist dasselbe fast silberweiss, sehr politurfähig und äusserst geschmeidig. Sein spezifisches Gewicht beträgt 7,78. An trockener Luft verändert es sich nur langsam, in feuchter Atmosphäre überzieht es sich rasch mit einer Schicht von Eisenoxydhydrat, welche das sog. Rosten<sup>2)</sup> bedingt:



An der Luft geglüht<sup>3)</sup> bedeckt es sich mit einer leicht ablösbaren Schicht von Eisenoxyduloxyd, sogen. Hammerschlag, dessen Bildung im Sinne der Gleichung erfolgt:



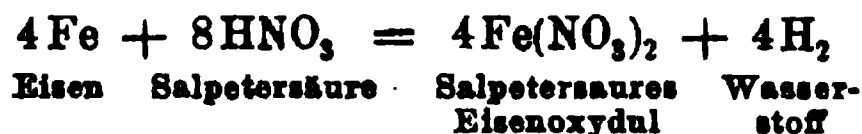
Bei Rotglut erweicht es, ist bei beginnender Weissglut zusammenschweisbar, wird bei weiterer Temperaturerhöhung zunächst spröde und schmilzt erst bei heftigstem Gebläsefeuer oder in der Knallgasflamme (bei 1800°), also leichter als Mangan. In reinem Sauerstoff brennt es, einmal zur Entzündung gebracht, weiter, wobei soviel Wärme entwickelt wird, dass ein Teil des Metalls (als solches) verdampft und Flammenbildung hervorgerufen wird. Von reinem Wasser wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, indem es erst bei starker Rotglut den Wasserdampf zu zersetzen vermag, wobei es gemäss der Gleichung:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1281.

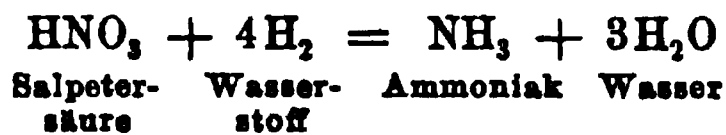
<sup>2)</sup> „ „ 1282.

<sup>3)</sup> „ „ 1283.

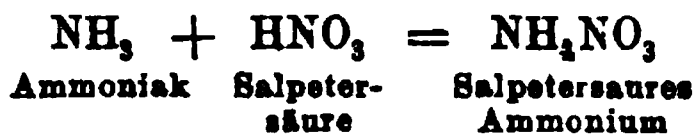
entspricht, die man in zwei Phasen zerlegen kann, d. h. zunächst wirken 8 Moleküle Salpetersäure auf 4 Atome Eisen unter Bildung von salpetersaurem Eisenoxydul im Sinne der Gleichung:



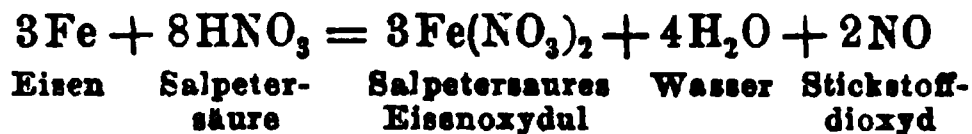
Der Wasserstoff reduziert nun weiter ein Molekül Salpetersäure nach der Gleichung:



zu Ammoniak und Wasser, und von diesen wird ersteres schliesslich von der überschüssigen Säure als salpetersaures Ammon gebunden:

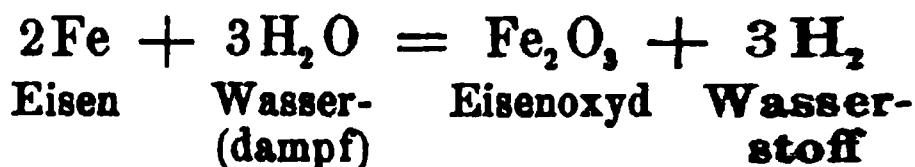


Von konzentrierter Salpetersäure wird das Eisen unter Entwicklung von Stickstoffdioxyd (NO) gelöst:



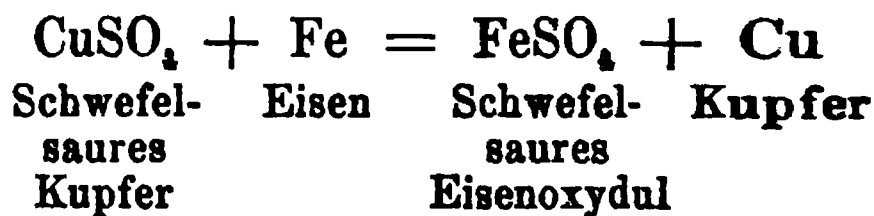
Dabei ist noch zu erwähnen, dass das metallische Eisen durch Eintauchen in höchst konzentrierte Salpetersäure und sofortiges Abwaschen der letzteren wahrscheinlich infolge einer oberflächlichen Oxydation derartig verändert wird, dass es in Säuren unlöslich ist. Diesen sog. passiven Zustand verliert das Eisen aber bereits bei der kleinsten Reibung.

**Erkl. 1286.** Das durch Wasserstoff auf dem Wege der Reduktion erhaltene metallische Eisen findet unter der Bezeichnung: „Ferrum reductum“ vielfach Anwendung in der Medizin, da dasselbe infolge seiner äusserst feinen Verteilung vom Organismus leicht aufgenommen wird. Von demselben ist das früher offizinelle Eisenpräparat, welches durch Abfeilen besserer Eisensorten erhalten wurde und als Limatura ferri oder Ferrum praeparatum in den Apotheken vorrätig war, fast vollständig verdrängt.



unter Freiwerden von Wasserstoff <sup>1)</sup> in Oxyd übergeführt wird. Von verdünnten Säuren (ausser Salpetersäure <sup>2)</sup> wird es unter Wasserstoffentwicklung in die meist löslichen Salze der angewandten Säuren verwandelt.

Ausserdem besitzt das metallische Eisen die Eigenschaft, aus den Lösungen einer grossen Zahl Salze die letzteren zu Grunde liegenden Metalle abzuscheiden. Werden z. B. Eisenstücke in eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer gebracht, so wird letzteres entsprechend der Gleichung:



zerlegt, indem das Kupfer durch Eisen unter Bildung von schwefelsaurem Eisen verdrängt wird, während ersteres sich in metallischem Zustande abscheidet (zunächst als Ueberzug auf dem Eisen, dann als sog. schwammiges Kupfer).

Das chemisch reine Eisen <sup>4)</sup> findet, ausser in der Medizin und zur Darstellung bestimmter Eisensalzlösungen von absolutester Reinheit (für massanalytische Zwecke hauptsächlich), keine praktische Verwendung,

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1284.

<sup>2)</sup> „ „ 1285.

<sup>3)</sup> „ „ 1286.

## b). Ueber das sog. Werkeisen.

**Frage 267.** Was ist im allgemeinen über das sog. Werkeisen anzuführen?

**Erkl. 1287.** Wie bereits in Erkl. 1280 erwähnt, erlangt das Eisen durch bestimmte Beimengungen jene Eigenschaften, welche seine Anwendung als Gusseisen, Stahl bzw. Schmiedeeisen bedingen. Diese drei Arten des Eisens enthalten sämtlich Kohlenstoff, ausserdem geringe Mengen Mangan, ferner Silicium, Schwefel, Phosphor, Stickstoff, Nickel und andere Metalle.

**Antwort.** Das sog. Werkeisen <sup>1)</sup>, unter welchem man alle diejenigen Sorten Eisen zusammenfasst, welche in gewaltigen Mengen aus den Eisenerzen dargestellt werden, enthält stets fremde Beimengungen, indem gerade durch letztere erst das Metall technisch schätzbare


<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1287.

**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

Bemerkt sei hier nur:

- 1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.
- 2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.
- 3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.
- 4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem Abonnementspreise von 25 Pfg. pro Heft
- 5). Die Reihenfolge der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.
- 6). Das Werk enthält Alles, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.
- 7). Das Werk ist ein praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch für Lehrer und Examinatoren, das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch für Fachleute und Techniker jeder Art.
- 8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

 Das vollständige

## **Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte**

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.



1036. Heft.

Preis  
des Heftes

35 Pf.

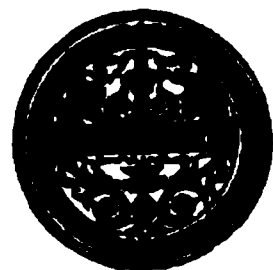
**Chemie**  
und chemische Technologie.

Zweiter Band.

Forts. v. Heft 967. — Seite 401—416.

Mit 5 Figuren.

JAN 26 1892



Vollständig gelöste  
**Aufgaben-Sammlung**

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —  
mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten  
erläutert durch

**viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,**

aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

**zum einzig richtigen und erfolgreichen**

Studium, zur Forthilfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung  
der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

**Chemie und chem. Technologie**

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Zweiter Band.

Fortsetzung von Heft 967. — Seite 401—416. Mit 5 Figuren.

**Inhalt:**

Ueber das Eisen. — Ueber die Verbindungen des Eisens.

Stuttgart 1891.

Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann  
durch jede Buchhandlung bezogen werden.

# PROSPEKT.

---

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25  $\mathfrak{S}$  pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teils der mathematischen Disciplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit übrig bleibt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehalten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapital lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

**Stuttgart.**

**Die Verlagshandlung.**



Zuweilen wird absichtlich der Gehalt an bestimmten Metallen vergrößert durch Zusatz der letzteren, z. B. von Mangan zu dem geschmolzenen Eisen, weil die so entstehenden Legierungen, im vorliegenden Falle das Ferromangan, meist größere Dichte und Festigkeit besitzen.

Eigenschaften erhält. Nach der Menge des in demselben enthaltenen Kohlenstoffs werden drei Hauptsorten unterschieden:

- a). Roheisen (Kohlenstoffgehalt: 3—6 ‰),
- b). Stahl „ 0,9—2 „),
- c). Schmiedeeisen „ 0,1—0,6 „).

**Frage 268.** Wie werden das Roheisen, der Stahl und das Schmiedeeisen gewonnen und durch welche Eigenschaften sind dieselben ausgezeichnet?

**Antwort.** Die Gewinnung:

a). des Roheisens aus den Erzen<sup>1)</sup> wird durch den sog. Hochofenprozess bewerkstelligt. Letzterer bezweckt im allgemeinen:

- 1). Reduktion des Eisenoxyds,
- 2). Beseitigung der Beimengungen als sog. Schlacken.

**Erkl. 1288.** Unter Erzen versteht man Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff oder Schwefel, ferner gewisse (unlösliche) Salze derselben, die sämtlich soviel Metall enthalten, dass die Abscheidung des letzteren sich auch praktisch lohnt.

Figur 14.

Die wichtigsten Eisenerze sind die nachstehenden:

1). Magneteisenstein =  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , welcher sich vorwiegend auf der skandinavischen Halbinsel findet und wegen seines hohen Eisengehaltes (ca. 72 ‰) das geschätzteste Erz bildet,

2). Eisenglanz =  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , hauptsächlich auf Elba und in Schweden vorkommend,

3). Roteisenstein =  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , welcher das wichtigste Eisenerz des Harzes, der Provinz Sachsen etc. bildet,

Stoffen, Chemie. II.

Die Hochofen, deren Konstruktion aus der vorstehenden Fig. 14 ersichtlich und durch die Erkl. 1289 erläutert ist, werden durch die obere Oeffnung (Gicht) G mit abwechselnden Schichten von Kohle, den betreffenden (zerkleinerten) Eisenerzen und kiesel- bzw. kalkhaltigen Zuschlägen gefüllt oder, wie der technische

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1288.

4). Spateisenstein =  $\text{FeCO}_3$ , der in Tirol und in Schottland hauptsächlich vorkommt, im letzteren Lande ausserdem als sog. Blackband angetroffen wird, d. h. in abwechselnden Lagen von kohlensaurem Eisenoxydul und einer schieferigen Kohlenart, die sich direkt zum Beschicken der Hochöfen eignen.

Ausserdem verdienen Erwähnung der Brauneisenstein =  $\text{H}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$ , nebst seiner thonigen Varietät (sog. Gelbeisenstein), ferner das Bohnerz und der Raseneisenstein.

**Erkl. 1289.** Bevor die Erze in den Hochöfen gelangen, müssen dieselben erst zerkleinert und von gewissen erdigen Beimengungen, der Gangart, grösstenteils befreit werden, welcher Prozess als Aufbereitung bezeichnet wird. Hierauf werden dieselben geröstet, wodurch feste Erze gelockert und verschiedene flüchtige Beimengungen (Wasser, Kohlensäure, Schwefel u. s. w.) verjagt werden. Wichtig ist es ferner, eine Erzmasse von mittlerem Durchschnittsgehalt an Erz, was durch Mischen ärmerer und reicherer Erze ermöglicht wird, und von solcher Zusammensetzung zu erhalten, dass die Schlackenbildung möglichst leicht erfolgen kann, zu welchem Zwecke hauptsächlich aus Kalk oder Sand bestehende Zuschläge hinzugesetzt werden („Gattieren“ der Erze).

Die Hochöfen, welche nach der Menge der auf einmal zu verarbeitenden Erzmasse verschiedene Höhe (10—30 m) besitzen, haben im allgemeinen die Form von zwei abgestumpften, mit der Basis aufeinander gestellten, hohlen Kegeln. Von der oberen Oeffnung, der „Gicht“ (G), erweitert sich der innere Raum nach unten allmählich (Schacht S), um sich zu der sogen. Rast (R) wieder zu verengern, welche letztere in das cylindrische Gestell (F) ausläuft, das bis zum Herde (O) reicht und auf der Sohle des letzteren ruht. Die innere Ofenwand ist aus feuerfesten Steinen (St) erbaut und von einem aus gewöhnlichem Mauerwerk bestehenden Mantel (M) umgeben. Der Herd ist nach vorn durch den sog. Wallstein und die bewegliche Schieberplatte (P) verschlossen. Durch verschiedene, in den Herd mündende Oeffnungen, sog. Düsen (L), wird mittelst Gebläse (B) durch Maschinen Luft eingepresst und zwar werden als solche die aus den an der Gicht (G) befindlichen Röhren (rr) austretenden, bereits heissen „Gichtgase“ verwandt. Die Beschickung des Ofens geschieht durch die Gicht, in welche die aus überdachten Räumen (U) auf Kippwagen (k) herbeigeschafften Mischungen („Chargen“) geschüttet werden, wobei sich die Verschlussstücke (oo) unter dem Drucke der Erzmassen öffnen, von selbst aber wieder schliessen, sobald die Charge in den Ofenraum gefallen ist.

Die Beschickung wird von dem Herde aus entzündet und in dem Masse, wie sich das ausgeschmolzene Eisen auf dem Herde ansammelt, Erz durch die Gicht nachgefüllt, so dass ein ununterbrochener jahrelanger Betrieb möglich ist.

Ausdruck lautet, beschickt. Nachdem der Ofen gefüllt, wird die Beschickung vom Herde O aus entzündet, indem gleichzeitig, um die Verbrennung zu beschleunigen und die Temperatur auf die erforderliche Höhe zu bringen, von unten mittelst eiserner Röhren bei B komprimierte Luft eingeblasen wird, welche heute meistens unter Verwendung der durch die Kanäle r austretenden Gichtgase bereits vorgewärmt ist.

Der Schmelzprozess selbst nimmt in den Hochöfen folgenden Verlauf:

Die Beschickung wird zunächst ausgetrocknet, d. h. von Wasser bzw. anderen flüchtigen Substanzen befreit und gleichzeitig vorgewärmt. In dem Masse, wie unten das fertig gebildete, flüssige Roheisen niedersinkt und sich auf der Sohle des Herdes sammelt, gelangt das trockene und vorgewärmte Material in die sog. Reduktionszone. In derselben wird das Eisenoxyd zu metallischem Eisen reduziert und zwar hauptsächlich mittelst der Kohlenoxyd- und Kohlenwasserstoffgase, die sich ihrerseits in der letzten Zone (Verbrennungszone) gebildet haben. Das durch diese beiden Gase reduzierte Eisen sinkt dann in die Kohlunzone und nimmt hier reichliche Mengen von Kohlenstoff (mechanisch und chemisch) auf und gelangt — die sog. Rast verlassend — darauf als Roheisen nach weiterer Kohlenstoffaufnahme in die Schmelzzone und wird schliesslich in der Verbrennungszone bei der höchsten Temperatur der Einwirkung der heissen atmosphärischen Luft ausgesetzt. Diese oxydiert den mechanisch oder chemisch gebundenen Kohlenstoff des Eisens zu Kohlendioxyd, während gleichzeitig die in der eingepressten Luft enthaltenen Wasserdämpfe zersetzt werden und der freigewordene Wasserstoff sich mit Kohlenstoff zu verschiedenen Kohlenwasserstoffen vereinigt, die zusammen mit dem Kohlenoxyd, wie oben bereits hervorgehoben, in der Reduktionszone zur (reduzierenden) Wirkung gelangen.

Diesem Reduktionsprozess parallel ver-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1289.

Die Konstruktion der Oefen ist selbstverständlich eine wechselnde, entspricht jedoch im Prinzip der obigen angegebenen. Die Oefen werden meistens an Abhängen erbaut, da hierdurch vermittelst einfacher Brücken die Gicht erreichbar ist.

**Erkl. 1290.** Hinsichtlich der allgemeinen Zusammensetzung der Schlacken sei erwähnt, dass dieselben hauptsächlich aus zwei Reihen von Silikaten des Calciums, Magnesiums und Mangans bestehen, stets aber von geringen Mengen Eisen durchsetzt sind.

Die kieselsauren Salze selbst entsprechen den Formeln:



worin m eins der zweiwertigen Elemente: Calcium, Magnesium oder Mangan bedeutet. In neuester Zeit werden die in gewaltigen Mengen erhaltenen Schlacken direkt als Baumaterial, namentlich auch für Strassenanlagen verbraucht, zum grossen Teil jedoch weiter auf Cement verarbeitet.

**Erkl. 1291.** Das bei nebenstehendem Hochofenprozess erhaltene Roh- oder Gusseisen wird je nach der Grösse der Oefen in bestimmten Zwischenräumen abgelassen und in Rinnen von prismatischem Querschnitte geleitet, welche in dem aus Sand bestehenden Boden angebracht sind. Hier lässt man es erstarren, die so gewonnenen Barren führen die Bezeichnung: Gänze. In einigen Betrieben wird das flüssige Produkt direkt zur Herstellung bestimmter Gussarbeiten verwandt.

**Erkl. 1292.** Das weisse Roheisen enthält den grössten Teil des Kohlenstoffs chemisch gebunden und bildet sich beim raschen Abkühlen von geschmolzenem Gusseisen. Es ist weiss von Farbe und durch grobkörnig-kristallinische Struktur ausgezeichnet. Mit bedeutender Härte vereinigt es grosse Brüchigkeit. Sein spezifisches Gewicht beträgt 7,1. Es schmilzt relativ leicht, bereits gegen 1200°, jedoch nicht zu einer dünnflüssigen, sondern breiigen Masse, ist deshalb als Gussmaterial nicht verwendbar, weil es die Formen nicht hinreichend scharf wiedergibt. In Chlorwasserstoffsäure löst es sich fast ohne jeden Rückstand auf, indem das Eisen in (lösliches) Chlorür ( $FeCl_2$ ) übergeht, der Kohlenstoff durch den gleichzeitig frei werdenden Wasserstoff in gasförmige Produkte („Kohlenwasserstoffe“) verwandelt wird, welche mit dem überschüssigen Wasserstoff entweichen und den charakteristischen Geruch des letzteren bedingen.

Da der in ihm chemisch gebundene Kohlenstoff leicht oxydiert und so beseitigt werden kann, so dient dasselbe hauptsächlich zur Fabrikation der kohlenstoffärmeren Eisenarten: Stahl und Schmiedeeisen.

**Erkl. 1293.** Dem grauen Roh- oder Gusseisen, welches sich beim langsamen Abkühlen

läuft die gleichfalls bedeutungsvolle Schlackenbildung<sup>1)</sup>, welche die Beseitigung der in den angewandten Eisenerzen enthaltenen Beimengungen („Gangart“) ermöglicht. Die Schlacken selbst bestehen aus geschmolzenen glasartigen Silikaten, welche durch gegenseitige Wirkung der meist kalk- oder siliciumdioxydhaltigen Gangart, der aus dem Brennmaterial gebildeten Asche und der Zuschläge entstehen. Letztere richten sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung nach der Natur der Gangart; ist diese kiesel-säurehaltig, so wird Kalkstein, ist dieselbe kalkhaltig, so wird Quarzgestein als Zuschlag verwandt. Derartige Zuschläge sind fast immer erforderlich, weil die ursprüngliche Gangart allein im allgemeinen nicht schmelzbar ist, durch die Verflüssigung der Schlacke aber die Vereinigung der reduzierten Metallteilchen ermöglicht wird. Diese<sup>2)</sup> sammeln sich an letzter Stelle auf der Sohle des Herdes und werden durch die darauf schwimmende Schlackenschicht vor der oxydierenden Wirkung der Gebläseluft geschützt.

Das beim Hochofenbetrieb gewonnene Roheisen enthält Kohlenstoff (3—6 %), Silicium und in geringeren Mengen stets Schwefel, Phosphor, Aluminium und Stickstoff. Es ist schmelzbar, jedoch nicht schmied- und schweissbar, besitzt keinerlei Elasticität, sondern ist spröde. Der Kohlenstoff ist von dem Eisen teils chemisch, teils mechanisch (als Graphit) gebunden. Ob die eine oder andere Modifikation vorherrscht, hängt von der Zeit ab, welche dem geschmolzenen Roheisen zum Abkühlen gelassen wird, und darauf beruht ferner die Einteilung des Guss- oder Roheisens in die Unterabteilungen:

- 1). weisses Roheisen<sup>3)</sup>,
- 2). graues „<sup>4)</sup>.

b). Der Stahl, welcher hinsichtlich seines Kohlenstoffgehalts ( $1—1\frac{1}{2}\%$ ) in der Mitte zwischen Roheisen und Schmiedeeisen steht, wird nach drei Methoden dargestellt:

- <sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1290.
- <sup>2)</sup> „ „ 1291.
- <sup>3)</sup> „ „ 1292.
- <sup>4)</sup> „ „ 1293.

bildet, ist der Kohlenstoff vorwiegend mechanisch beigemengt, da der grössere Teil des letzteren in kristallisierter Form (als Graphit) darin enthalten ist. Es besitzt eine dunklere, grauer Farbe als das weisse Roheisen, dem es an Härte, aber auch an Brüchigkeit nachsteht, schmilzt gegen  $1500^{\circ}$  und ist gut gliessbar. Sein spezifisches Gewicht ist etwas niedriger (7,0) als das des weissen Gusseisens. Im Gegensatze zu letzterem giebt es beim Lösen in Salzsäure nur unbedeutende Mengen Kohlenwasserstoff, während ein schlammiger Bodensatz, bestehend aus in Säuren unlöslichem Graphit, zurückbleibt.

- 1). durch teilweise Entkohlung von Roheisen („Roh- oder Schmelzstahl“);
- 2). durch Kohlenstoffzufuhr zu Schmiedeeisen („Cement- oder Brennstuhl“);
- 3). durch Vereinigung (Verschmelzen) von Roh- und Schmiedeeisen.

Die teilweise Entkohlung von Roheisen behufs Ueberführung in Stahl (Roh- oder Schmelzstahl) geschieht entweder durch das sog. Frischverfahren, durch die sog.

Figur 15.

**Erkl. 1294.** Der sogen. Bessemerprozess, welcher heute fast ausschliesslich zur technischen Gewinnung des Stahls dient, wird in birnenförmigen Gefässen G (vergl. Fig. 15) ausgeführt. Diese sog. Bessemerbirnen oder Converter bestehen aus einer feuerfesten Masse im Innern und sind aussen von untereinander vernieteten Eisenplatten umgeben. Sie sind an zwei horizontalen Zapfen (Z Z') aufgehängt und um diese mittelst des Zahnrades R drehbar, welches durch eine horizontale Zahnstange in Bewegung gesetzt wird. An dem Boden der Birnen befindet sich der sog. Windkasten W, von welchem feine Oeffnungen (Düsen) in das Innere der Birne führen. Die Gebläseluft strömt durch den Kanal C in den Raum H, welcher den Zapfen Z' umgibt, von hier durch die Röhre L in den Windkasten W. Der Zapfen Z' liegt innerhalb der Hülse (H), letztere ruht auf dem Träger (T) und ist mittelst einer gut schliessenden Stopfbüchse mit dem Seitenrohr des Kanals C luftdicht verbunden. (In der Zeichnung sind Kanal C, Hülse H, Zapfen Z' und ein Teil der Luftröhre L im Querschnitt gezeichnet, um den Weg anzudeuten, welchen die Luft in der Hülse H um den Zapfen Z' macht.)

Puddelmethode oder durch den Bessemerprozess, und die auf diesen Wegen erhaltenen Stahlsorten führen dementsprechend die Bezeichnungen: Frischstahl, Puddelstahl bzw. Bessemerstahl.

Da der Frisch- und Puddelstahl in gleicher Weise gewonnen werden wie das Schmiedeeisen mittelst des Frisch- und Puddelprozesses, indem bei ersteren die Entkohlung nur bis zu einer bestimmten Grenze getrieben wird, und letztere beiden Fabrikationsmethoden beim Schmiedeeisen ausführlich besprochen sind, so sei an dieser Stelle nur der Bessemerprozess erwähnt. Derselbe wird in eiförmigen, ungefähr 3,5 m hohen, im Innern mit feuerfestem Thon ausgefüllten Birnen oder Convertern<sup>1)</sup> ausgeführt, welche die in vorstehender Fig. 15 angegebene Form haben.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1294.

**Erkl. 1295.** Ein Neigen der Birnen beim Einfüllen (Chargieren) des flüssigen Eisens soll bezwecken, dass letzteres nicht in die Düsen (Öffnungen zwischen Windkasten und dem Innern der Birnen) eindringt und diese verstopft. Nach dem Chargieren wird die stark gepresste Luft zugeführt und nun erst die Birne aufgerichtet. Die Pressung der Luft muss natürlich so stark sein, dass sie dem in die Düsen eindringenden Eisen hinreichenden Widerstand zu leisten und durch die ganze Masse des Eisens zu dringen vermag.

Die Bewegungen werden mittelst einer meist horizontal liegenden Zahnstange auf das Zahnrad R und von diesem auf die Birne übertragen.

Hinsichtlich der Grösse bzw. des Rauminhalts derartiger Birnen sei erwähnt, dass dieselben 5000—8000 Kilo Roheisen zu fassen vermögen.

**Erkl. 1296.** Die durch die eingeblasene Luft hervorgerufene Oxydation des Siliciums, Mangans und Eisens erzeugt eine solche Temperaturerhöhung, dass der Inhalt der Birne flüssig bleibt.

**Erkl. 1297.** Während der Dauer der Schlackenbildung entweicht infolge der gewaltigen Temperatur ein rot erleuchteter (nicht selbstleuchtender) Gasstrom, dem sich Funken verbrannten Eisens und weissglühende Schlackenteilchen beimischen. Sobald dieses Auswerfen von Metall bzw. Schlacke explosionsartig zu verlaufen anfängt, beginnt die eigentliche „Entkohlung“, indem das reichlich gebildete Eisenoxyduloxyd den Kohlenstoff zu Kohlenstoffmonoxyd verbrennt, was erst dann beendigt ist, wenn die Flamme an der Öffnung erlischt.

**Erkl. 1298.** Der Thomasprozess wird gewöhnlich als basischer Bessemerprozess bezeichnet. Charakteristisch für denselben ist die Thatsache, dass derselbe kürzere Zeit erfordert als der eigentliche Bessemerprozess.

**Erkl. 1299.** Die bei dem basischen Bessemerprozess sich bildende Schlacke besteht nach *Hilgenstock* aus einem Gemenge von Calcium- bzw. Magnesiumphosphat, Calcium- bzw. Magnesiumorthosilikat und Kalk bzw. Magnesia entsprechend der Formel:



worin mit m die Elemente Kalk und Magnesium bezeichnet sind.

Fast stets enthält die Thomasschlacke aber auch metallisches Eisen und Manganoxydul,

Die Birnen werden in geneigter Lage<sup>1)</sup> mit dem in besonderen Öfen vorher geschmolzenen Roheisen gefüllt, dann, nachdem sie wieder in vertikale Lage gebracht sind, stark gepresste Luft vom Boden durch die geschmolzene Eisenmasse geblasen. Hierdurch werden die in letzterer enthaltenen Mengen Silicium und Mangan, sowie ein Teil des Eisens selbst unter bedeutender Temperaturerhöhung<sup>2)</sup> oxydiert zu Siliciumdioxid, Mangan- bzw. Eisenoxydul, welche sich ihrerseits zu Mangano- bzw. Ferrosilikat [Schlacke<sup>3)</sup>] vereinigen, indem gleichzeitig der Graphit in chemisch gebundenen Kohlenstoff übergeht und dadurch leichter oxydierbar gemacht wird.

Nach beendigter Schlackenbildung wird das Gebläse abgestellt, gleichzeitig lässt man in die vorher geneigte Birne eine entsprechende Menge geschmolzenen Spiegeleisens („Rückkohlung“) einfließen, presst in die wieder aufgerichtete Birne noch einige Sekunden lang behufs gründlichen Mischens Luft ein und giesst dann den fertigen geschmolzenen Stahl zunächst in sogenannte, auf einer Drehscheibe befindliche Giesspfannen und aus diesen in die betreffenden Formen.

In dieser Ausführung war der Bessemerprozess nur für ein fast phosphorfreies Roheisen geeignet, da bei der hohen Temperatur der Phosphor zwar verbrennt, die Phosphorsäure gleichzeitig jedoch von dem Eisen wieder zu Phosphor reduziert wird. Es ist nun den beiden Engländern *Thomas* und *Gilchrist* (1880) durch eine an und für sich unbedeutende Modifikation gelungen, selbst stark phosphorhaltiges Eisen in phosphorfreien Stahl überzuführen. Dieser sog. basische Bessemerprozess<sup>4)</sup> beruht darauf, dass zur inneren Ausfütterung der Birnen ein aus Thon und Kieselsäure, Kalk, Magnesia oder gebranntem Dolomit bestehendes Material verwendet wird. Die genannten Basen wirken nun in der Weise, dass die durch Oxydation

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1295.

<sup>2)</sup> „ „ 1296.

<sup>3)</sup> „ „ 1297.

<sup>4)</sup> „ „ 1298.



sowie Spuren von bestimmten Schwefelverbindungen.

Ueber die Verarbeitung der Thomasschlacke auf Phosphatdünger vergl. Erkl. 914.

**Erkl. 1300.** Bei der Darstellung des Cementstabes wird stabförmiges Schmiedeeisen in luftdicht verschliessbaren Kästen aus feuerfestem Thon mit Kohlenpulver („Cementierpulver“) in Oefen erhitzt. Man verwendet am praktischsten kalireiche dichte Laubholzkohlen und steigert die Temperatur bis zum Schmelzpunkte des Kupfers (ca. 1050°).

**Erkl. 1301.** Bei dem sog. Siemens-Martinprozess wird Stahl durch Zusammenschmelzen von Roheisen und Schmiedeeisen dargestellt. Dieses Verfahren eignet sich besonders für die Gewinnung von sog. Werkzeugstahl, welcher bedeutende Festigkeit, zugleich aber auch Weichheit besitzen muss. Zur Erzielung der zum Schmelzen erforderlichen Temperatur werden Generatoren-gase benutzt.

**Erkl. 1302.** Die verschiedenen Färbungen, welche der polierte Stahl beim Erhitzen je nach der Höhe der Temperatur annimmt, werden praktisch zur Beurteilung der Temperatur und des davon abhängigen Härtegrades benutzt. Diese Operation nennt man das sog. Anlassen des Stahls. Man bedient sich in der Praxis beim Härten des Stahls der Metallbäder, bestehend aus wechselnden Mengen von Blei und Zinn. Nachdem diese bis zu ihrem Schmelzpunkt erhitzt worden sind, bringt man den Stahl in dieselben hinein und lässt ihn solange darin liegen, bis er die Temperatur des betr. Bades angenommen hat. Je niedriger der Stahl erhitzt wird, desto härter und spröder bleibt er. Um z. B. einen für Rasiermesser geeigneten Stahl zu erhalten, verwendet man ein aus 8 Teilen Blei und 4 Teilen Zinn bestehendes Bad, dessen Schmelzpunkt bei 228° liegt und in welchem der Stahl auf der Oberfläche strohgelbe Farbe annimmt.

des Phosphors entstandene Phosphorsäure von den Basen gebunden und ersterer somit dem Eisen entzogen wird [Thomasschlacke <sup>1)</sup>].

Um Schmiedeeisen durch Kohlenstoffzufuhr in Stahl [sog. Cement- oder Brennstahl <sup>2)</sup>] überzuführen, wie es früher allgemein üblich war, erhitzt man stabförmiges Schmiedeeisen mit Kohlenpulver längere Zeit hindurch bei Rotglut, wobei ersteres Kohlenstoff aufnimmt. Nach dem Umschmieden werden die Stäbe von neuem mit pulverisierter Kohle geglüht und dies solange wiederholt, bis das Eisen ziemlich gleichmässig geworden ist, d. h. bis der Kohlenstoffgehalt durch die ganze Masse hindurch ein annähernd gleicher geworden ist, was sich indessen durch Schmelzen in Tiegeln noch schneller und vollkommener erreichen lässt (Gussstahl).

Schliesslich lässt sich auch durch Zusammenschmelzen von (kohlenstoffarmem) Schmiedeeisen mit (kohlenstoffreichem) Roh- bzw. Spiegeleisen Stahl von guter Qualität erhalten <sup>3)</sup>.

Der Stahl enthält 0,9—2 % Kohlenstoff grösstenteils chemisch verbunden mit dem Eisen, ist grau von Farbe (stahlgrau), sehr politurfähig, schweisssbar, besitzt feinkörnige Struktur und das spezifische Gewicht 7,6—8,0. Seine Schmelztemperatur liegt bei 1400°, mithin höher als die des Roheisens, aber niedriger als die des Schmiedeeisens. Wird er glühend durch Eintauchen in kaltes Wasser rasch abgekühlt, so nimmt er grosse Härte und Sprödigkeit an, vermöge deren er Glas zu ritzen vermag (gehärteter Stahl), gleichzeitig wird er in hohem Grade elastisch, verliert aber diese Eigenschaften wieder, wenn er nochmals erhitzt und nun langsam abgekühlt wird. Charakteristisch ist ferner das Erhitzen des polierten Stahls an der Luft, indem er mit zunehmender Temperatur wechselnde Farben <sup>4)</sup> annimmt.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1299.

<sup>2)</sup> „ „ 1300.

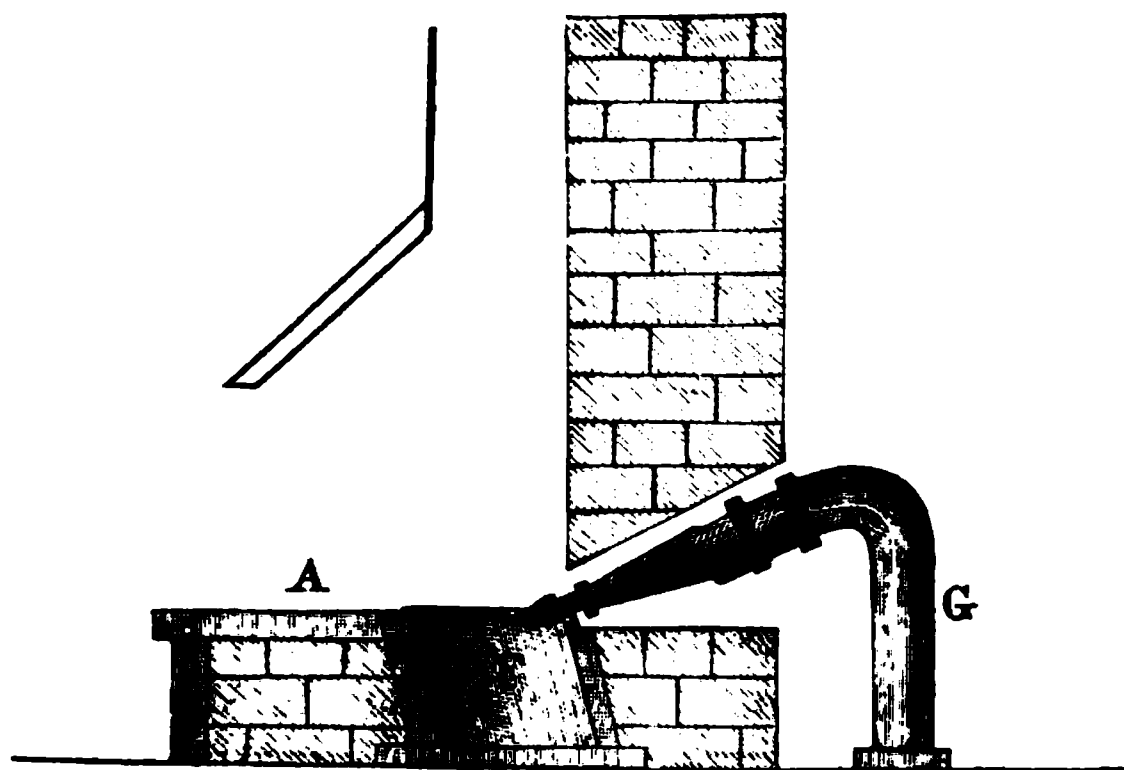
<sup>3)</sup> „ „ 1301.

<sup>4)</sup> „ „ 1302.



**Erkl. 1303.** Bei der Herdfrischung wird das Roheisen in 1—1½ m langen, ¼ m breiten und 5—10 cm starken Platten auf dem höher gelegenen Teil des Herdes A (vergl. Fig. 16) gegen den Feuerraum F vorgeschoben, in wel-

Figur 16.



chem Holzkohlen vermittelst des Gebläses G verbrannt werden. Das Roheisen schmilzt und fällt in einzelnen Tropfen auf die Sohle des tieferen Herdteils F. Bei dieser Verteilung des geschmolzenen Roheisens wird von der Gebläseluft fortgesetzt das ersterem beigemengte Silicium zu Siliciumdioxid, Mangan zu Manganoxidul, ein Teil des Eisens zu Eisenoxidul und der Kohlenstoff zu Kohlendioxid oxydiert. Letzteres entweicht, während Mangan- und Eisenoxidul sich mit dem Siliciumdioxid zu Mangan- bzw. Eisenoxidulsilikat vereinigen, die als Schlacke von der sich sammelnden flüssigen Eisenmasse leicht getrennt werden können.

Wie ersichtlich gestattet das Herdfrischen stets nur die Produktion kleinerer Mengen von Schmiedeeisen. Da ferner der Verbrauch an Heizmaterial sehr bedeutend ist, so wird jetzt fast ausschliesslich der Puddelprozess oder Frischprozess benutzt, welcher in Flammenöfen ausgeführt wird.

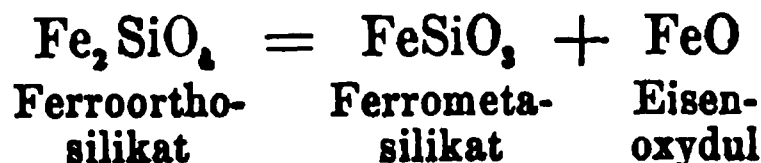
**Erkl. 1304.** Die beim Puddel- oder Frischprozess benutzten Flammenöfen haben die in Fig. 17 angegebene Form. Der Herd besteht aus einem meist runden, eisernen Kasten K, über welchen fortgesetzt atmosphärische Luft strömt, die durch den Rost R eindringt und durch den Schornstein S entweicht. Das zu entkohlende Roheisen wird in den Kasten K eingeführt, meist unter Zusatz von bereits fertig gebildeter Schlacke bis zum Erweichen erhitzt, mittelst Krücken, die seitlich in den Ofen eingeführt werden, durchgearbeitet (gepuddelt, von dem engl. to puddle = umrühren) und solange unter fortwährendem Umrühren erhitzt

c). Das Schmiedeeisen wird heutigen Tages ausschliesslich aus dem Roheisen dargestellt, und durch den zur Anwendung kommenden Prozess, den sogen. Frischprozess, wird die grösste Menge des Kohlenstoffs nebst den übrigen Beimischungen (besonders Silicium) durch Oxydation beseitigt. Zum Frischen verwendet man ausschliesslich weisses (kohlenstoffarmes) Roheisen, weil dieses schon vor dem Schmelzen erweicht, im geschmolzenen Zustande lange dünnflüssig bleibt, somit eine ergiebigere Oxydation ermöglicht, und weil vor allem der in demselben gelöste Kohlenstoff leichter verbrennt als der im grauen Roheisen ausgeschiedene Graphit.

Der Frischprozess wird vorgenommen:

- 1). auf Herden [Herdfrischen oder deutscher Frischprozess] <sup>1)</sup>;
- 2). in Flammenöfen [Puddelprozess oder englischer Frischprozess] <sup>2)</sup>;
- 3). durch Einpressen von Luft in geschmolzenes Roheisen von unten nach oben [Windfrischen oder Bessemerprozess] <sup>3)</sup>.

Die nach den genannten Verfahren stattfindende Entkohlung und Entsilicierung des Roheisens verläuft folgendermassen: Zunächst werden Silicium und Mangan, dann erst Eisen oxydiert, indem sich die sog. Bisilikatschlacke von  $Mn_2SiO_4$  und  $Fe_2SiO_4$  bildet. Von diesen zerfällt das Ferroorthosilikat in Ferrometasilikat ( $FeSiO_3$ ) und Eisenoxidul gemäss der Gleichung:



Das Eisenoxidul geht in Oxyduloxid ( $Fe_3O_4$ ) über, wird als solches von der Ferrometasilikatschlacke gelöst und vermag in dieser feinen Verteilung beson-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1303.

<sup>2)</sup> „ „ 1304.

<sup>3)</sup> „ „ 1305.

als noch Kohlenoxydgas an der Oberfläche des Eisenflusses verbrennt. Wenn kein Kohlenoxyd mehr entweicht, wird die Eisenmasse zäh und steif; sie lässt sich dann mittelst der Krücken leicht zu Ballen vereinigen, die ihrerseits unter dem Aufwerfhammer oder Stürnhammer von den Schlacken befreit werden. Die sich während des Puddelprozesses bildende und auf der Oberfläche des geschmolzenen Metalls ansammelnde Schlacke fliesst zum grossen Teil vorn über die schiefe Ebene E ab und wird von Zeit zu Zeit durch die Öffnung O abgelassen.

Bei dieser Methode ist der Luftzutritt von grosser Bedeutung, da durch den Luftsaurestoff fortgesetzt ein Teil des Eisens zu Eisenoxyduloxyd ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) oxydiert wird, welches seinerseits den Kohlenstoff des Roheisens zu Kohlenoxyd verbrennt.

**Erkl. 1305.** Aus dem Vorhergehenden ist ersichtlich, dass sich durch weniger weit getriebenes Frischen bzw. Puddeln, als es zur Herstellung von Schmiedeeisen erforderlich ist, auch Stahl gewinnen lässt, welcher entsprechend dem zu seiner Gewinnung angewandten Prozess als Frisch- bzw. Puddelstahl bezeichnet wird. Andererseits lässt sich der Bessemerprozess auch zur Herstellung von Schmiedeeisen verwenden.

**Erkl. 1306.** Hinsichtlich der weiteren Verarbeitung des Schmiedeeisens sei erwähnt, dass das nach den verschiedenen Verfahren gewonnene Rohprodukt nochmals zur Weissglut erhitzt, dann mittelst Hämmer oder besonderer Walzwerke von den Schlacken befreit wird. Erst dann wird mit dem sog. Formgeben begonnen, welches natürlich eine verschiedenartige Apparatur verlangt, je nachdem man Stäbe, Blech oder Draht fabrizieren will. Das sog. Stabeisen, zu welchem auch die verschiedenen Sorten Façoneisen (das T-, U-, Z-Eisen des Handels) zu rechnen sind, wird mittelst Walzwerke hergestellt. Diese bestehen aus zwei beweglichen Walzengerüsten, welche korrespondierende, verschieden geformte Furchen von wechselnder Dimension besitzen. Die zunächst durch Hammerwerke in geeignete Formen gebrachten glühenden Eisenstücke passieren nacheinander die verschiedenen Furchen (mit den grösseren beginnend), werden so gestreckt und zugleich in die betr. Form gebracht.

Das zur Blechfabrikation dienende Eisen muss weich und zähe sein, damit dasselbe selbst bei der allmählich sinkenden Temperatur, ohne spröde zu werden, noch dehnbar ist. Die gleichfalls mittelst Walzen ausgedrückten Bleche kommen unter den verschiedenen Bezeichnungen: Schwarzbleche (von geringer Stärke), mittlere

ders starke oxydierende Wirkungen auf den Kohlenstoff auszuüben, indem zugleich der Graphit wegen der hohen Temperatur in chemisch gebundenen Kohlen-

Figur 17.

stoff übergeht und als solcher durch Oxydation beseitigt wird. Selbstverständlich werden auch Phosphor und Schwefel oxydiert zu Phosphorsäure bzw. Schwefeldioxyd, von denen letzteres entweicht, während erstere als Eisenphosphat sich der Schlacke beimengt. Nach beendigter Entkohlung wird die gefrischte Eisenmasse (Luppe) aus dem Feuer gehoben und noch glühend mit dem Aufwerfhammer bearbeitet, durch dessen Schläge alle Schlackenteilchen ausgepresst werden. Das so erhaltene schlackenfreie Produkt wird dann entweder zu Stäben ausgeschmiedet oder in den Walzwerken direkt zu Schienen, Formeisen oder Eisenblech ausgewalzt<sup>4)</sup>.

Das Schmiedeeisen, welches am wenigsten Kohlenstoff (Graphit) enthält, ist von hellgrauer Farbe, hämmerbar (walzbar), bei Rotglut leicht schmiedbar und schweisssbar, d. h. getrennte bis zur Weissglut erhitzte Stücke lassen sich unter dem Hammer vereinigen. Es besitzt das spezifische Gewicht 7,2. In gewalzten Massen zeigt dasselbe ein sehnig-hakiges Gefüge, während das geschmiedete feinkörnig ist. Charakteristisch und von grosser Bedeutung ist die Eigenschaft des sehnigen Schmiedeeisens unter dem Einflusse anhaltender Erschütterungen,

<sup>4)</sup> Siehe Erkl. 1306.

oder Kesselbleche, starke oder Panzerbleche in den Handel.

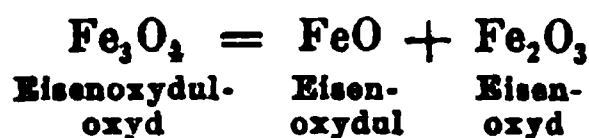
Bei der Darstellung von Eisendraht wird vierkantiges Eisen zunächst bis zu einem bestimmten Durchmesser vorgewalzt und zugleich gerundet. In dieser runden Form wird es auf einen Haspel aufgewickelt, das zugespitzte Ende wird dann durch die konische Oeffnung eines verstärkten Zieheisens gesteckt und an einer drehbaren Trommel befestigt. Letztere wird gedreht und in dem Masse der Umdrehungen passiert der auf dem Haspel befindliche Draht die konische Oeffnung des sog. Zieheisens, indem er dessen Querschnitt annimmt. Durch Wiederholung dieses Verfahrens unter Benutzung von immer kleiner werdenden konischen Oeffnungen des Zieheisens lässt sich Eisendraht von äusserster Feinheit gewinnen.

Stösse etc. feinkörnige Struktur, zugleich aber mit grösserer Härte leichtere Brüchigkeit anzunehmen, ein Umstand, welcher namentlich für die aus Walzeisen bestehenden Eisenbahnwagenachsen in Frage kommt. Es schmilzt erst bei heller Weissglühhitze (gegen 1500°).

## 111). Ueber die Verbindungen des Eisens.

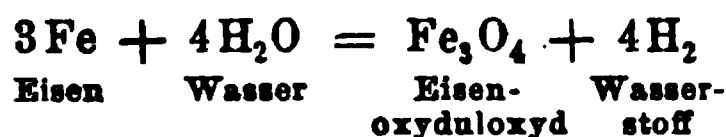
**Frage 269.** Was ist im allgemeinen über die Verbindungen des Eisens anzuführen?

**Erkl. 1307.** Ausser dem Eisenoxydul ( $\text{FeO}$ ) und dem Eisenoxyd ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) existiert noch das sog. Eisenoxyduloxyd oder Ferroferrioxyd =  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , welches als Doppelverbindung von Eisenoxydul und Eisenoxyd zu betrachten ist:



Dasselbe findet sich natürlich hauptsächlich in Skandinavien als Magneteisenstein theils in regulär-oktaedrischen, theils in körnigen, faserigen und derben magnetischen Massen und bildet eins der wichtigsten Eisenerze.

Künstlich wird es als braunrotes Pulver beim Ueberleiten von Wasserdampf über glühendes Eisen gewonnen<sup>1)</sup>, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:



Es entsteht ferner beim Glühen von Eisen in reinem Sauerstoffgase und bei andauerndem Glühen des Eisens an der Luft.

Von Säuren wird es gelöst und durch Glühen mit Kohle oder im Wasserstoffstrome wird es zu Metall reduziert.

**Erkl. 1308.** Zu erwähnen ist ferner die sog. Eisensäure ( $\text{H}_2\text{FeO}_4$ ), welche in freiem Zustand nicht bekannt ist, in Form ihrer Salze ( $\text{M}_2\text{FeO}_4$ ) dagegen beständig ist.

Die Alkalisalze dieser sog. Eisensäure werden unter anderem gewonnen:

**Antwort.** Die Verbindungen des Eisens kommen hauptsächlich in zwei Verbindungsstufen vor:

- 1). Eisenoxydul- oder Ferroverbindungen, welche sich von dem zweiwertigen Eisenatom =  $\text{Fe}$  ableiten;
- 2). Eisenoxyd- oder Ferriverbindungen, welche das sechswertige Doppelatom =  $\text{Fe}_2$  enthalten.

Wichtigkeit besitzen die folgenden Verbindungen des Eisens:

A. aus der Oxydulreihe:

- a). Eisenoxydul . . . =  $\text{FeO}$  <sup>1)</sup>,
- b). Eisenoxydulhydrat =  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,
- c). Salpetersaures Eisenoxydul . . . . =  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ ,
- d). Kohlensaures Eisenoxydul . . . . =  $\text{FeCO}_3$ ,
- e). Eisenchlorür . . . =  $\text{FeCl}_2$ ,
- f). Schwefelsaures Eisenoxydul . . . . =  $\text{FeSO}_4$ ,
- g). Phosphorsaures Eisenoxydul . . . . =  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ;

B. aus der Oxydreihe:

- a). Eisenoxyd . . . =  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,
- b). Eisenoxydhydrat . =  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ ,

<sup>1)</sup> Siehe Experiment 85 Bd. I.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1307.



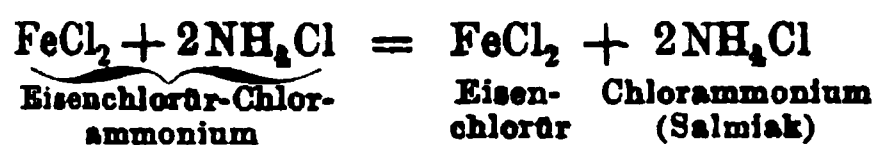








**Erkl. 1318.** Wasserfreies Eisenchlorür lässt sich ferner aus dem Eisenchlorür-Chlorammonium darstellen, welches beim Erhitzen unter Abweichen von Salmiak (infolge von Sublimation) in wasserfreies Chlorid verwandelt wird:



**Erkl. 1319.** Von den Doppelverbindungen des Eisenchlorürs seien erwähnt:

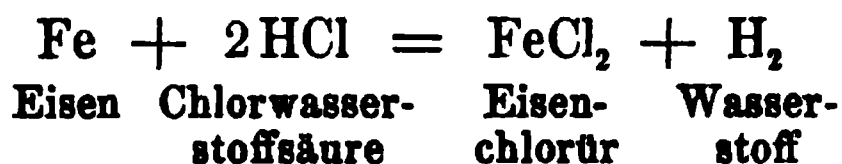
- 1). Eisenchlorür-Chlorkalium =  $\text{FeCl}_2 + 2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ ,
- 2). Eisenchlorür-Chlorammonium =  $\text{FeCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ .

**Erkl. 1320.** Das Eisenchlorür wird in verschiedener Form in den Apotheken vorrätig gehalten:

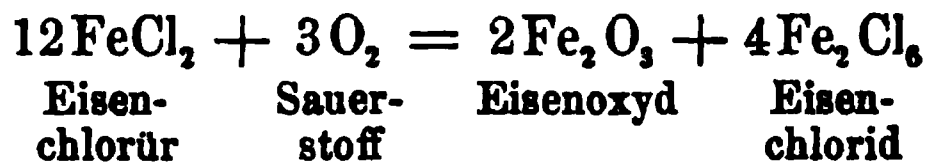
- 1). als schwach saure wässerige, 10% Eisen enthaltende Auflösung, als sog. Liquor ferri chlorati;
- 2). als alkoholische Lösung unter der Bezeichnung: Tinctura ferri muriatici oxydulati;
- 3). als weisses oder grünlich-weisses, durch Eindampfen seiner wässerigen Lösungen bei Luftabschluss erhaltenes Pulver, welches Ferrum chloratum oder Ferrum muriaticum oxydulatum genannt wird.

Die genannten Präparate müssen frei von Schwefelsäure sein und dürfen keine fremden Metalle, hauptsächlich kein Kupfer und Zink enthalten.

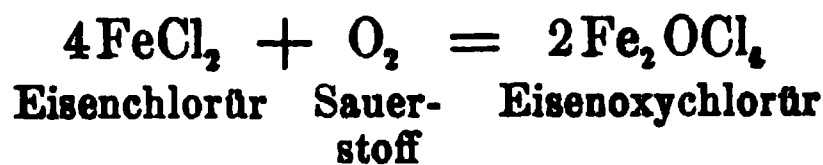
5). Das **Eisenchlorür** oder Ferrochlorid<sup>1)</sup> =  $\text{FeCl}_2$  entsteht in fester wasserfreier<sup>2)</sup> Form beim Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas über schwach glühendes Eisen (Eisendraht):



und wird als Lösung in einfacher Weise durch Auflösen von Eisen (Draht, Nägel u. s. w.) in Salzsäure erhalten. Das nach der ersten Methode dargestellte wasserfreie Salz bildet weisse schuppenförmige Tafeln, welche bei Rotglut schmelzen und bei stärkerem Erhitzen (in einem indifferenten Gas) sublimieren. An feuchter Luft zerfliesst es äusserst schnell und an trockener Luft erhitzt zerfällt es unter Aufnahme von Sauerstoff in Eisenoxyd, welches zurückbleibt, und Eisenchlorid, das infolge seiner Sublimierbarkeit verdampft, wie es der folgenden Gleichung entspricht:



Aus der heissen Lösung von Eisen in Salzsäure, wobei man zweckmässig einen Ueberschuss des ersteren anwendet, scheidet sich nach dem Filtrieren und Konzentrieren (möglichst unter Luftabschluss) das Eisenchlorür als wasserhaltiges Salz von der Zusammensetzung:  $\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  aus und bildet in dieser Form bläuliche monokline Kristalle, die an feuchter Luft zerfliessen und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Wässerige neutrale Lösungen werden beim Stehen an der Luft vollständig zersetzt, indem durch die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs gemäss der Gleichung:



basisches Eisenchlorür entsteht, das sich infolge seiner Unlöslichkeit ausscheidet. Im übrigen zeigt es alle jene für Eisenoxydulsalze charakteristischen Reaktionen.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1317.

<sup>2)</sup> „ „ 1318.

**Erkl. 1321.** Das Eisenbromür =  $\text{FeBr}_2$  wird nach den gleichen Methoden erhalten wie das Chlorür, welchem es auch in seinem chemischen Verhalten gleicht.

Wasserfrei entsteht es beim Glühen von Eisen im Bromdampf und bildet eine blätterig-kristallinische, grünlich-gelbe, ziemlich schwer schmelzbare Masse.

Wasserhaltig wird es beim Auflösen von Eisen in Bromwasserstoffsäure und beim Eindampfen der so erhaltenen Lösung gewonnen. Es scheidet sich nach hinreichender Konzentration in Form von blassgrünen rhombischen Tafeln aus von der Zusammensetzung:  $\text{FeBr}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

**Erkl. 1322.** Das Eisenjodür =  $\text{FeJ}_2$  bildet sich schon unter freiwilligem Erhitzen beim Zusammenreiben von metallischem Eisen mit Jod als graue blätterige Masse, welche bei Rotglut schmilzt und bei stärkerem Erhitzen verdampft. Das wasserhaltige Salz besitzt die Zusammensetzung:  $\text{FeJ}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ .

Es wird in der Medizin als Heilmittel verwandt.

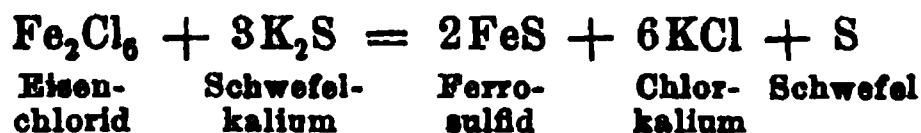
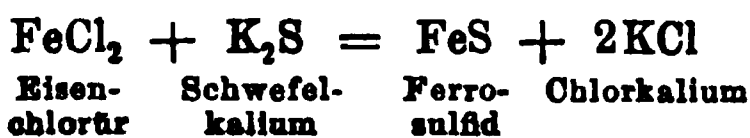
**Erkl. 1323.** Das Eisenfluorür =  $\text{FeF}_2$  scheidet sich beim Eindampfen einer Lösung von Eisen in Fluorwasserstoffsäure in wasserhaltigen hellgrünen Kristallen aus, welche die Zusammensetzung:  $\text{FeF}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  besitzen.

**Erkl. 1324.** Von Verbindungen des Eisens mit Schwefel sind zwei bekannt:

1). Eisenmonosulfid =  $\text{FeS}$ ,

2). Eisendisulfid =  $\text{FeS}_2$ .

Das Eisenmonosulfid, Eisensulfür oder Ferrosulfid entsteht ausser beim Zusammenschmelzen entsprechender Mengen von Schwefel mit Eisen auch dann, wenn ein inniges Gemenge von Eiseneisenschwefel mit Wasser befeuchtet wird, ferner durch Einwirkung von Schwefelalkalien auf Ferro- und Ferrisalzlösungen entsprechend den Gleichungen:



Es bildet eine schwarze Masse und oxydiert sich, wenn es künstlich dargestellt ist, äusserst rasch an der Luft zunächst zu schwefelsaurem Eisenoxydul.

Das durch Zusammenschmelzen von Eisen und Schwefel erhaltene Präparat dient zur Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas.

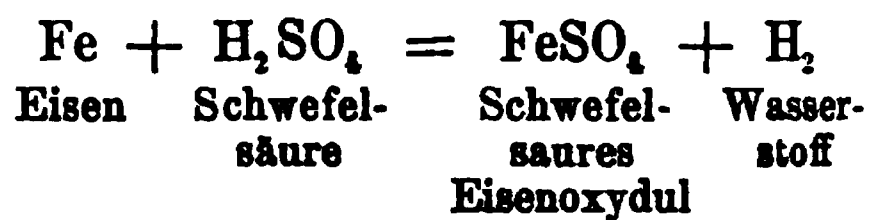
Das Eisendisulfid, Zweifachschwefeleisen oder Ferrisulfid =  $\text{FeS}_2$ , findet sich in der Natur hauptsächlich als Schwefelkies oder Pyrit in

Es vermag ferner mit verschiedenen Haloidsalzen Doppelsalze zu bilden <sup>1)</sup>.

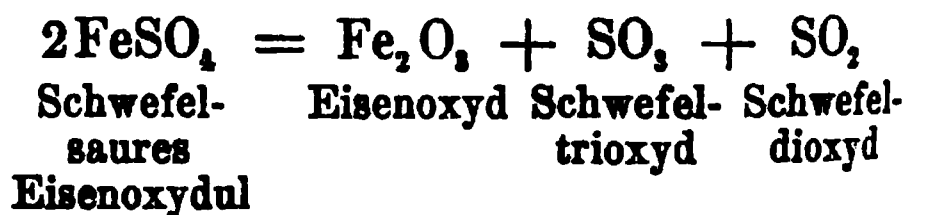
Wässrige und alkoholische Lösungen von Eisenchlorür finden in der Medizin äusserst vielfach Anwendung <sup>2)</sup>.

(Siehe die Erkl. 1321—1323.)

6). Das schwefelsaure Eisenoxydul <sup>3)</sup>, Eisenoxydulsulfat oder Ferrosulfat =  $\text{FeSO}_4$ , welches wohl die grösste Wichtigkeit unter den Eisensalzen besitzt, wird am einfachsten durch Auflösen von Eisen (Abfälle) in verdünnter Schwefelsäure erhalten <sup>4)</sup>, wobei es sich unter Wasserstoffentwicklung im Sinne der folgenden Gleichung bildet:



Aus der so erhaltenen wässrigen Lösung scheidet es sich nach dem Konzentrieren in grossen grünlichen, monoklinen Prismen aus, welche wasserhaltig sind und die Zusammensetzung:  $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  besitzen. An trockener Luft verwittern die Kristalle etwas und in feuchter Atmosphäre bedecken sie sich mit einer braunen Schicht von basischen Ferrisulfaten, die wechselnde Zusammensetzung besitzen. Beim Erhitzen verlieren die Kristalle 6 Moleküle ihres Kristallwassers bei  $100^\circ$  und zerfallen in ein weisses Pulver, das noch 1 Molekül Wasser enthält. Letzteres entweicht erst beim stärkeren <sup>5)</sup> Erhitzen ( $300^\circ$ ). Beim Glühen zersetzt sich das (wasserfreie) Salz gemäss der Gleichung:



In Wasser ist es leicht löslich <sup>6)</sup>, in Alkohol unlöslich. Ausser den für lösliche Sulfate <sup>7)</sup> geltenden Reaktionen zeigt es alle diejenigen Umsetzungen, welche für

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1319.

<sup>2)</sup> „ „ 1320.

<sup>3)</sup> „ „ 1324.

<sup>4)</sup> „ „ 1325.

<sup>5)</sup> „ „ 1326.

<sup>6)</sup> „ „ 1327.

<sup>7)</sup> „ „ 1328.

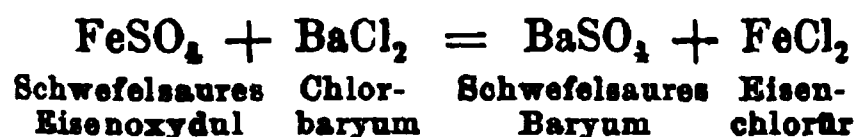
messinggelben Würfeln, Oktaedern oder Pentagondodekaedern, ferner als Wasser- oder Strahlkies in gelben, rhombischen Prismen. Die natürlichen Eisenkiese dienen zur technischen Darstellung von Eisenvitriol und Schwefelsäure.

**Erkl. 1325.** Wegen seiner vielseitigen technischen Anwendung wird das schwefelsaure Eisenoxydul auch im Grossen dargestellt und zwar hauptsächlich als Nebenprodukt bei der Alaunfabrikation (vergl. Erkl. 1041).

**Erkl. 1326.** Da das kristallisierte schwefelsaure Eisenoxydul 6 Moleküle Wasser bei 100° verliert, während das letzte Molekül erst bei 300° entweicht, so wird dem Eisenvitriol von vielen Chemikern die Formel  $\text{H}_2\text{FeSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  zugeschrieben, um dadurch auszudrücken, dass ein Molekül besonders fest gebunden darin enthalten ist.

**Erkl. 1327.** 1 Teil kristallisierter Eisenvitriol löst sich bei 15° in 1,43 Teilen, bei 100° in 0,36 Teilen Wasser.

**Erkl. 1328.** Als wasserlösliches schwefelsaures Salz reagiert der Eisenvitriol mit Baryumchlorid unter Bildung von unlöslichem schwefelsaurem Baryum entsprechend der Gleichung:



**Erkl. 1329.** Allgemein entstehen die Doppelsulfate des Eisens beim Vermischen und genügendem Eindampfen der wässerigen Lösungen von Eisenvitriol und dem betreffenden Alkali-, Erdalkali- oder Metallsulfat. Auf diese Weise sind z. B. dargestellt:

- 1). Schwefelsaures Eisenoxydulkalium =  $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ ,
- 2). Schwefelsaures Eisenoxydulnatrium =  $\text{FeSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ ,
- 3). Schwefelsaures Eisenoxydulammonium =  $\text{FeSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ ,
- 4). Schwefelsaures Eisenoxydulumgnesium =  $\text{FeSO}_4 + \text{MgSO}_4 + 14\text{H}_2\text{O}$ ,
- 5). Schwefelsaures Eisenoxydulzink =  $\text{FeSO}_4 + \text{ZnSO}_4 + 14\text{H}_2\text{O}$ .

**Erkl. 1330.** Ueber die Darstellung der rauchenden Schwefelsäure oder des Nordhäuser Vitriolöls vergl. Band I, Antw. auf Frage 578.

**Erkl. 1331.** Turnbolls Blau entsteht bei der wechselseitigen Umsetzung zwischen Eisenvitriol und rotem Blutlaugensalz in wässeriger Lösung. Die hierbei stattfindende Reaktion verläuft im Sinne der Gleichung:

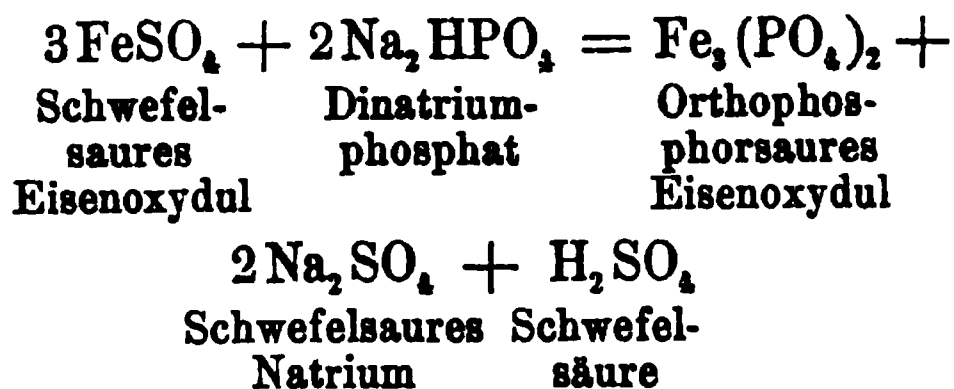
die löslichen Eisenoxydulsalze charakteristisch sind.

Mit den Alkali-, Erdalkali- und verschiedenen Metallsulfaten vereinigt sich das Eisenoxydulsulfat (der „Eisenvitriol“) zu monoklin kristallisierenden, hellblaugrünen Doppelsulfaten <sup>1)</sup>, wie Eisenkaliumsulfat =  $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , Eisenammonsulfat =  $\text{FeSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

Das Eisenoxydulsulfat findet in der Technik u. s. w. äusserst vielfach Anwendung. So dient es unter anderem

- a). als Ausgangsmaterial bei der Herstellung verschiedener, auch medizinischer Eisenpräparate;
- b). zur Darstellung der sog. Nordhäuser Schwefelsäure <sup>2)</sup>;
- c). zur Gewinnung von sog. Turnbolls Blau <sup>3)</sup>;
- d). zum Reinigen des Leuchtgases [Lamingsche Masse] <sup>4)</sup>;
- e). als Desinfektionsmittel <sup>5)</sup>.

7). Das orthophosphorsaure Eisenoxydul, Eisenoxydulorthophosphat <sup>6)</sup> oder Ferroorthophosphat =  $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$  entsteht beim Vermischen wässeriger, durch Auskochen von Luft befreiter Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul und gewöhnlichem Dinatriumphosphat gemäss der Gleichung:



Der entstandene Niederschlag, welcher, um eine Zersetzung desselben zu verhindern, bei Luftabschluss filtriert und ausgewaschen werden muss, besitzt folgende Zusammensetzung:  $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , ist weiss von Farbe und in rei-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1329.

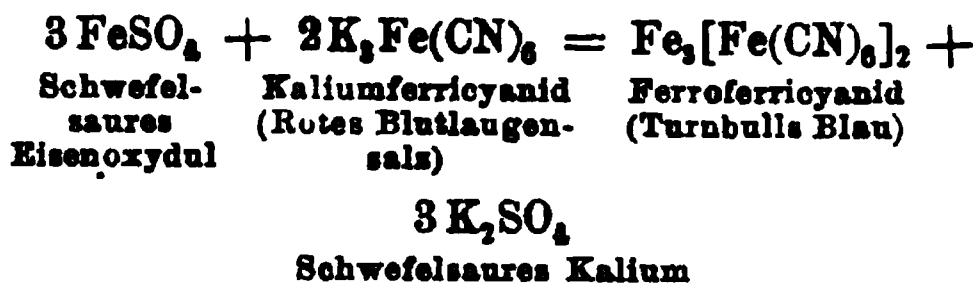
<sup>2)</sup> „ „ 1330.

<sup>3)</sup> „ „ 1331.

<sup>4)</sup> „ „ 1332.

<sup>5)</sup> „ „ 1333.

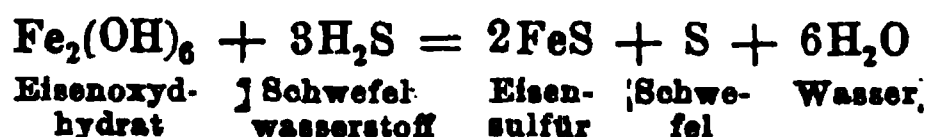
<sup>6)</sup> „ „ 1334.



Dasselbe findet, ähnlich wie das sog. Berliner Blau, Anwendung als Wasser- und Leimfarbe, sowie in der Färberei für Wolle und Baumwolle und in der Zeugdruckerei.

**Erkl. 1332.** Ueber den Eisenvitriol als Bestandteil der sog. Lamingschen zur Reinigung des Leuchtgases dienenden Masse vergl. Bd. I, Erkl. 893.

**Erkl. 1333.** Die Wirkung des Eisenvitriols als Desinfektionsmittel beruht nach *Pettenkofer* hauptsächlich darauf, dass ersterer durch das bei Fäulnis- und Verwesungsprozessen entstehende Ammoniak in Eisenoxydulhydrat übergeführt wird, dass dieses, indem es in Eisenoxydhydrat übergeht, den in der faulenden oder verwesenden Masse enthaltenen Sauerstoff absorbiert und dadurch die Keime (Bakterien) infolge Sauerstoffmangels in ihrer Entwicklung gehemmt werden. Das gebildete Eisenoxydhydrat wirkt nun weiter auf den bei Verwesungen tierischer Substanzen entstehenden Schwefelwasserstoff im Sinne der Gleichung:



dermassen ein, dass unter Abscheidung von Schwefel Eisensulfür (FeS) entsteht, welches an der Luft wieder zu schwefelsaurem Eisenoxydul (FeSO<sub>4</sub>) oxydiert wird und als solches von neuem desinfizierend zu wirken vermag.

**Erkl. 1334.** Die übrigen Salze der Phosphorsäuren, Arsen-, Antimon- und Borsäuren entstehen durch doppelte Umsetzung in üblicher Weise, sind jedoch ohne praktische Bedeutung.

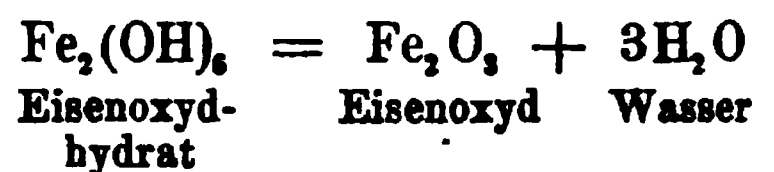
**Erkl. 1335.** Das orthokieselsaure Eisenoxydul = Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> bildet, wie bereits erwähnt, einen Bestandteil der bei der Eisenbereitung entstehenden verschiedenen Schlackenarten; natürlich findet es sich als Fayalith (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). Das metakieselsaure Eisenoxydul = FeSiO<sub>3</sub> findet sich gleichfalls in der Natur und zwar wasserfrei als Grünerit (FeSiO<sub>3</sub>), wasserhaltig als Chlorophant (FeSiO<sub>3</sub> + 6H<sub>2</sub>O). Beide Silikate, das ortho- und metakieselsaure Salz, bilden ferner einen wesentlichen Bestandteil vieler Mineralien und Gesteine.

**Erkl. 1336.** Das Eisenoxyd kommt in der Natur weit verbreitet vor; der als Eisenerz wichtige hexagonal-rhomboedrisch kristallisierende Eisenglanz (hauptsächlich von Elba), der faserig-stenglig ausgebildete Roteisenstein mit seinen Varietäten: Glaskopf, Blutstein u. s. w. sind

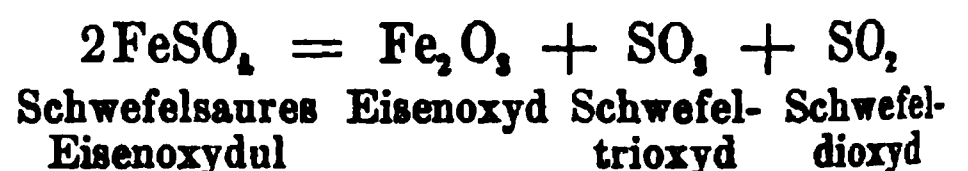
nem Wasser völlig unlöslich. Beim Aufbewahren oder Trocknen an der Luft nimmt er blaue Farbe an, indem er in phosphorsaures Eisenoxyduloxyd verwandelt wird und findet in dieser Form in der Medizin unter dem Namen: „Ferrum phosphoricum oxydulatum“ vielfache Anwendung<sup>1)</sup>.

## B. Oxydverbindungen:

1). Das Eisenoxyd<sup>2)</sup> oder Ferrioxyd = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, welches sich in der Natur unter verschiedenen mineralogischen Bezeichnungen findet, entsteht beim Glühen der Sauerstoffverbindungen, der Hydrate, der salpeter- und schwefelsauren Salze des Eisens. Beim Glühen von Eisenoxydhydrat z. B. wird letzteres unter Verlust von Wasser gemäss der Gleichung:



in Eisenoxyd übergeführt. Schwefelsaures Eisen (sog. Eisenvitriol) hinterlässt beim Glühen unter Abgabe von Schwefeltrioxyd und Schwefeldioxyd gleichfalls das Oxyd:



Es bildet<sup>3)</sup> eine amorphe, pulverförmige, harte, hell- bis dunkelbraune Masse, welche in Wasser unlöslich ist und von Säuren nur schwierig angegriffen wird, besonders wenn es bei höherer Temperatur dargestellt worden ist.

Das Eisenoxyd wird vielfach noch in der Medizin benutzt, dient aber hauptsächlich wegen seiner Härte zum Schleifen und Polieren von Glas, ferner als Anstrichfarbe<sup>4)</sup>.

2). Das Eisenoxydhydrat oder Ferrihydroxyd = Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>, welches auf Zusatz von Alkalien zu den Lösungen der Eisenoxydsalze, z. B. Eisenchlorid, gemäss der Gleichung:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1335.

<sup>2)</sup> „ „ 1336.

<sup>3)</sup> „ „ 1337.

<sup>4)</sup> „ die Erkl. 1338 und 1339.

**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

**Bemerkt sei hier nur:**

- 1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.
- 2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.
- 3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.
- 4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem Abonnementspreise von 25 Pfg. pro Heft.
- 5). Die Reihenfolge der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.
- 6). Das Werk enthält Alles, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.
- 7). Das Werk ist ein praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch für Lehrer und Examinatoren, das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch für Fachleute und Techniker jeder Art.
- 8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

---

 Das vollständige

## **Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte**

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

---

**Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.**





1037. Heft.

Preis

des Heftes

85 Pf.

Chemie

und chemische Technologie.

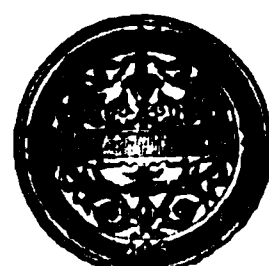
Zweiter Band.

Forts. v. Heft 1036. — Seite 417—432



JAN 26 1892

Vollständig gelöste



# Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —  
mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten  
erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,  
aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur Forthilfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung  
der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse  
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

---

## Chemie und chem. Technologie

nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Zweiter Band.

Fortsetzung von Heft 1036 — Seite 417—432.

Inhalt:

Ueber die Verbindungen des Eisens. — Ueber das Chrom.

---

Stuttgart 1891.

Verlag von Julius Maier.

 Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann  
durch jede Buchhandlung bezogen werden.

# **PROSPEKT.**

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25  $\mathfrak{S}$  pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teils der mathematischen Disciplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit übrig bleibt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehalten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapital lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

**Stuttgart.**

**Die Verlagshandlung.**

mehr oder weniger reines Eisenoxyd ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Dasselbe findet sich ferner in vielen Mineralien, deren (rote) Farbe bedingend, und bildet auch den färbenden Bestandteil der roten Ackererde.

**Erkl. 1337.** Eisenoxyd ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ist isomorph mit Thonerde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Chromoxyd ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

**Erkl. 1338.** Als Anstrichfarbe kommt hauptsächlich ein Gemenge von Eisenoxyd und Thon unter der Bezeichnung „Eisenmennige“ als Ersatz der wahren Mennige ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) zur Verwendung.

**Erkl. 1339.** Zu erwähnen ist noch, dass das bei der Fabrikation der Nordhäuser Schwefelsäure beim Glühen von Eisenvitriol hinterbleibende Eisenoxyd (vgl. Antw. auf Frage 579, Bd. I) unter dem Namen „Caput mortuum“ oder „Colcothar vitrioli“ in den Handel gebracht wird.

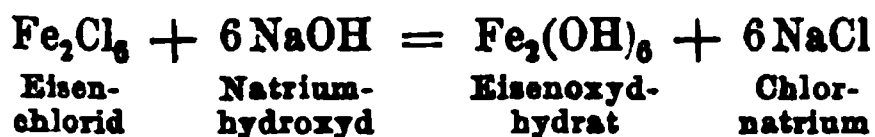
**Erkl. 1340.** Ausser dem sich vom Oxydhydrat  $= \text{Fe}_2(\text{OH})_6$  ableitenden wasserärmeren Hydrat (Tetrahydrat)  $= \text{Fe}_2\text{O}(\text{OH})_4$  existieren noch die folgenden Hydrate:



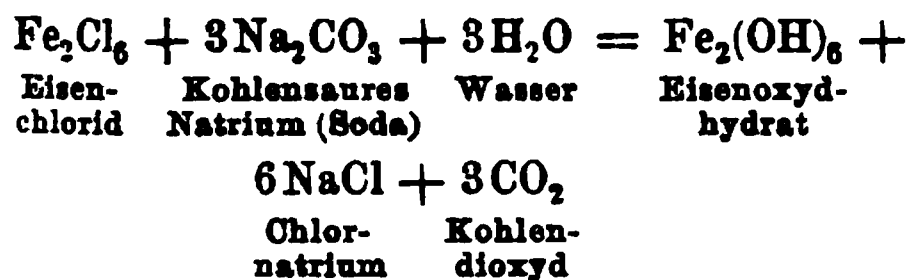
Dieselben finden sich in der Natur; während das Queileisenerz normales Oxydhydrat  $= \text{Fe}_2(\text{OH})_6$  darstellt, besteht das Gelbeisenerz aus obigem Tetrahydrat  $= \text{Fe}_2\text{O}(\text{OH})_4$ , der Goethit aus obigem Dihydrat  $= \text{Fe}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$  und der Brauneisenstein besitzt die Zusammensetzung:  $\text{Fe}_4\text{O}_3(\text{OH})_6 = 2\text{Fe}_2(\text{OH})_6 - 3\text{H}_2\text{O}$ .

**Erkl. 1341.** Für die in Wasser löslichen Eisenoxysalze, z. B. Eisenchlorid  $= \text{Fe}_2\text{Cl}_6$ , gelten folgende allgemeine Reaktionen:

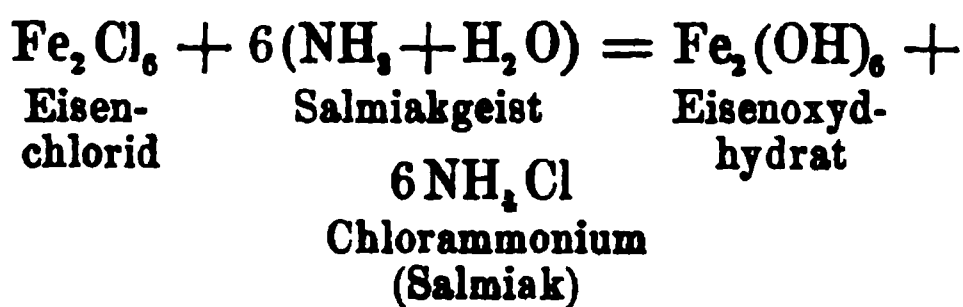
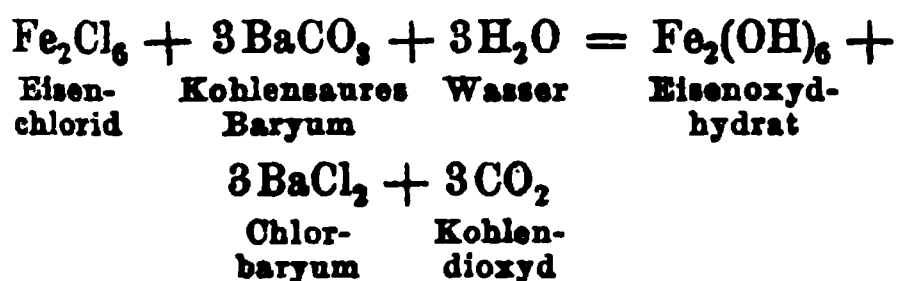
1). Alkalien scheiden braunes Oxydhydrat aus gemäss der Gleichung:



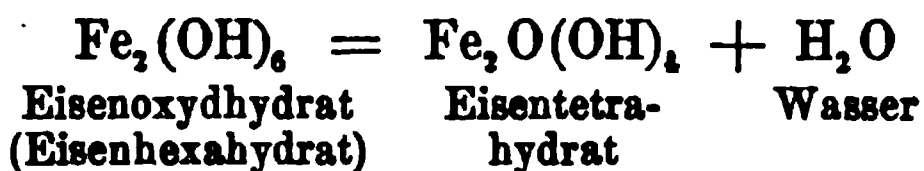
2). Soda erzeugt unter Freiwerden von Kohlendioxyd den gleichen Niederschlag entsprechend der Gleichung:



3). Auch Baryumkarbonat, welches in Wasser suspendiert ist, fällt aus Eisenoxysalzlösungen Oxydhydrat im Sinne der Gleichung:



sich bildet, stellt ein voluminöses rotbraunes, in Wasser unlösliches Pulver dar, ist in frisch gefälltem Zustande in Säuren leicht löslich, verliert diese Eigenschaft jedoch beim Trocknen. Beim Kochen mit Wasser verwandelt sich der Niederschlag unter Wasserverlust in wasserärmeres Hydrat<sup>1)</sup> entsprechend der Gleichung:



Das Eisenoxydhydrat findet Anwendung als Medikament und als Farbe (sogen. Ockerfarbe).

3). Das salpetersaure Eisenoxyd, Eisenoxydnitrat oder Ferrinitrat<sup>2)</sup>  $= \text{Fe}_2(\text{NO}_3)_6$  lässt sich in Lösung durch Auflösen von Eisen in mässig konzentrierter Salpetersäure (spezifisches Gewicht  $= 1,115$ ) erhalten entsprechend der Gleichung:



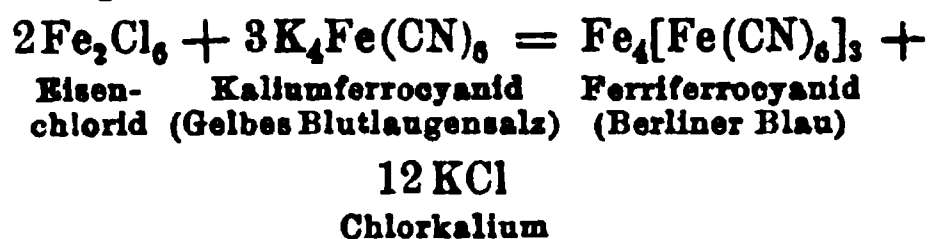
Es scheidet sich je nach der angewandten Säuremenge mit verschiedenem Wassergehalt aus: entweder als achtzehnfachgewässertes Salz  $= \text{Fe}_2(\text{NO}_3)_6 + 18\text{H}_2\text{O}$  oder als zwölffachgewässertes Salz  $= \text{Fe}_2(\text{NO}_3)_6 + 12\text{H}_2\text{O}$ . In Wasser ist es sehr leicht, in konzentrierter Salpetersäure schwer löslich; beim Erhitzen verwandelt es sich zunächst in basische Ferrinitrate von wechselnder Zusammensetzung und wird beim Glühen in Eisenoxyd übergeführt. Beim Erhitzen seiner wässerigen Lösungen erleidet es ähnliche Zersetzungen, indem sich zunächst unter Freiwerden von Salpetersäure basische Eisenoxydnitrate und schliesslich Eisenoxydhydrat abscheiden.

Lösungen von basisch-salpetersauren

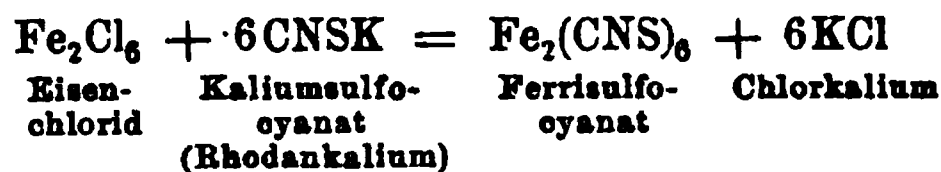
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1340.

<sup>2)</sup> „ „ 1341.

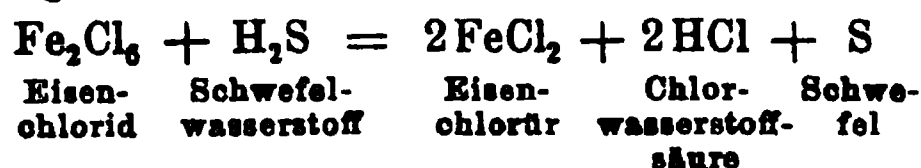
4). Gelbes Blutlaugensalz oder Kaliumferrocyanid =  $K_4Fe(CN)_6$  erzeugt einen blauen Niederschlag von Ferriferrocyanid (sog. Berliner Blau) gemäss der Gleichung:



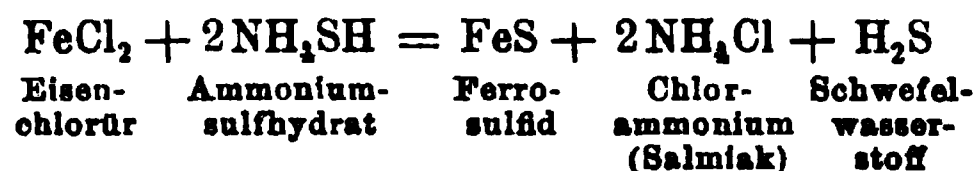
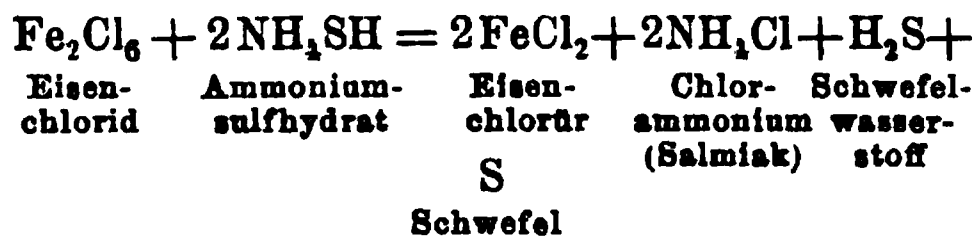
5). Kaliumsulfocyanat oder Rhodankalium (CNSK) bedingt eine intensiv blutrote Färbung, herrührend von entstandenem Ferrisulfocyanat:



6). Schwefelwasserstoff reduziert die Oxydsalzlösung unter Entfärbung und Ausscheidung von Schwefel:



7). Ammoniumsulfhydrat wirkt zunächst wie Schwefelwasserstoff, verwandelt dann aber weiter das entstandene Oxydsalz in Ferrosulfid gemäss den Gleichungen:

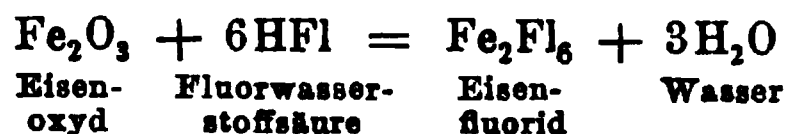


**Erkl. 1342.** Mit den Alkalichloriden verbindet sich das Eisenchlorid zu nicht sehr beständigen Doppelsalzen, welche beim Eindampfen wässriger Lösungen der beiden Haloide erhalten werden.

Dargestellt sind unter anderem:



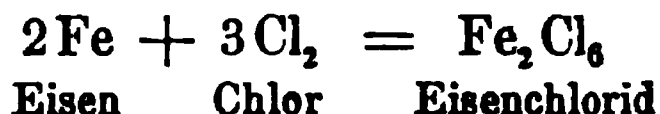
**Erkl. 1343.** Das durch Erwärmen von Eisenbromür mit Brom entstehende Eisenbromid =  $Fe_2Br_6$  kristallisiert in glänzenden hexagonalen Tafeln; das Eisenjodid =  $Fe_2J_6$  ist nicht sicher bekannt; das Eisenfluorid =  $Fe_2F_6$ , welches sich beim Auflösen von Eisenoxyd in wässriger Fluorwasserstoffsäure gemäss der Gleichung:



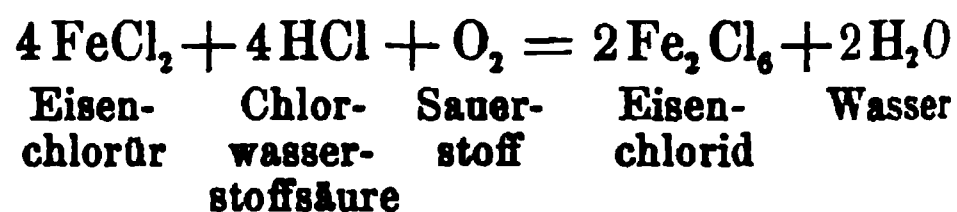
bildet, hinterbleibt beim Eindampfen so gewon-

Eisenoxydsalzen finden in der Färberei und Druckerei als Beizmittel Verwendung.

4). Das Eisenchlorid oder Ferrichlorid =  $Fe_2Cl_6$  wird in fester Form durch Verbrennen von Eisen in trockenem Chlorgas gemäss der Gleichung:



und in Lösung erhalten, wenn man die wässrige Auflösung des Chlorürs mit Chlorgas sättigt oder die mit Salzsäure versetzte Lösung des Chlorürs einige Zeit an der Luft stehen lässt. In letzteren beiden Fällen verläuft seine Bildung im Sinne der Gleichungen:



In trockener wasserfreier Form bildet es hexagonale sublimierbare Tafeln, welche im durchfallenden Licht granatrot, im auffallenden Licht metallisch grün erscheinen, leicht schmelzbar sind, an feuchter Luft äusserst schnell zerfliessen und in Wasser sowie Weingeist und Aether leicht löslich sind.

Aus seinen wässrigen konzentrierten Lösungen scheidet<sup>1)</sup> es sich in gelben wasserhaltigen Prismen von der Zusammensetzung:  $Fe_2Cl_6 + 12H_2O$  aus; in dieser Form schmilzt es bei 35°, zerfliesst an feuchter Luft und zerfällt beim Erhitzen seiner wässrigen Lösungen unter Bildung eines unlöslichen Rückstands von Ferrioxychlorid. Beim Glühen sublimiert es zum Teil als wasserfreies Chlorid, zum Teil wird es in (nicht flüchtiges) Eisenoxyd übergeführt<sup>2)</sup>.

Es dient

a). zur Herstellung verschiedener Eisenpräparate,

b). in der Medizin als blutstillendes Mittel<sup>3)</sup>,

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1342.

<sup>2)</sup> „ die Erkl. 1343 und 1344.

<sup>3)</sup> „ Erkl. 1345.

nener Lösungen als farblose Kristallmasse von der Zusammensetzung:  $\text{Fe}_2\text{F}_6 + 9\text{H}_2\text{O}$ .

**Erkl. 1344.** Chlor-, brom- und jodsaure Eisenoxydsalze sind durch doppelte Umsetzung dargestellt, jedoch nicht näher untersucht.

**Erkl. 1345.** Die Anwendung des Eisenchlorids als blutstillendes Mittel beruht auf der Eigenschaft desselben, selbst in geringen Mengen die Eiweissstoffe des Bluts zum Gerinnen zu bringen und so einen festen Ueberzug auf der blutenden Stelle zu erzeugen.

**Erkl. 1346.** Als Klärmittel vermag das Eisenchlorid aus dem Grunde zu wirken, da es in vielem Wasser gelöst langsam in Eisenoxydhydrat übergeht, welches sich in grossen Flocken ausscheidet und beim Niedersinken die in der betreffenden Flüssigkeit suspendierten Schmutzteilechen niederreisst.

**Erkl. 1347.** Wegen seiner nur schwach basischen Natur ist das Eisenoxyd nicht im stande, mit schwachen Säuren, wie schweflige Säure, Kohlensäure u. s. w. Salze zu bilden.

**Erkl. 1348.** Ausser dem neutralen schwefelsauren Eisenoxyd sind noch verschiedene basische Ferrisulfate bekannt, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Eisenhydroxyd gewonnen werden und aus wechselnden Mengen  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3$  bestehen.

**Erkl. 1349.** Von den sog. Eisenalaunen seien erwähnt:

Schwefelsaures Eisenoxyd-Kalium =  
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ ,

Schwefelsaures Eisenoxyd-Ammonium =  
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ .

Dieselben sind farblos, kristallisieren in Oktaedern und sind in Wasser leicht löslich.

Der Eisenammonalaun wird vielfach in den Färbereien an Stelle neutraler Eisenoxydsalze als Beizmittel benutzt.

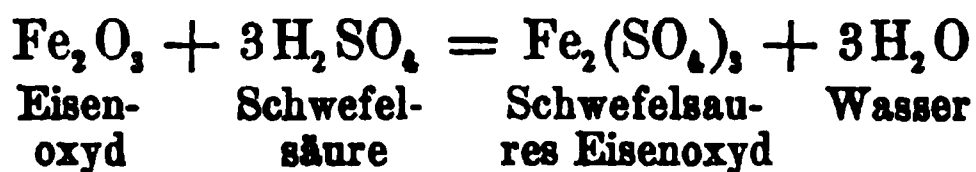
**Erkl. 1350.** Neutrales orthophosphorsaures Eisenoxyd findet sich in der Natur als Bestandteil verschiedener Mineralien, namentlich des Phosphorits, des Raseneisensteins u. s. w.

**Erkl. 1351.** Die Eisenoxydsalze der übrigen Phosphorsäuren, sowie der Arsen-, Antimon- und Borsäuren sind durch Wechselzersetzung dargestellt worden, besitzen aber keinerlei praktische Bedeutung.

**Erkl. 1352.** Das metakieselsaure Eisenoxyd =  $\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3$  findet sich natürlich in verschiedenen Mineralien, vor allem als Gemengteil mancher Silikate, z. B. der Granaten u. s. w.

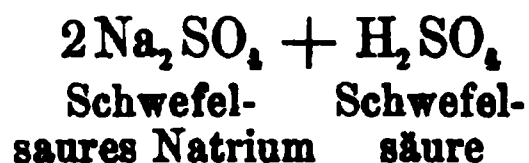
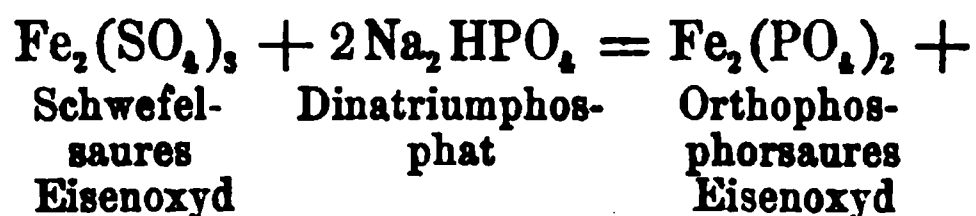
c). als Klärmittel behufs Reinigung von Trink- und anderen Wassern <sup>1)</sup>).

5). Das schwefelsaure Eisenoxyd, Eisenoxysulfat oder Ferrisulfat <sup>2)</sup> =  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , welches am einfachsten durch Auflösen von Eisenoxyd in Schwefelsäure entsprechend der Gleichung:



dargestellt wird, hinterbleibt beim Eindampfen der so erhaltenen Lösung zur Trockne als weisses wasserfreies, neutrales Salz, welches sich in Wasser langsam mit rotbrauner Farbe löst, in konzentrierter Schwefelsäure absolut unlöslich ist <sup>3)</sup>. Mit den schwefelsauren Salzen der Alkalimetalle bildet das Eisenoxysulfat eine Reihe gut kristallisierender Doppelsulfate <sup>4)</sup> (sog. Eisenalaune).

5). Das orthophosphorsaure Eisenoxyd <sup>5)</sup>, Eisenoxydorthophosphat oder Ferriphosphat =  $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$  entsteht auf Zusatz von Dinatriumphosphat zu den neutralen Lösungen der Eisenoxydsalze. Aus einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd z. B. scheidet es sich gemäss der folgenden Gleichung aus:



Es ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich in stärkeren Säuren, z. B. Salz- und Schwefelsäure, leicht löst <sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1346.

<sup>2)</sup> „ „ 1347.

<sup>3)</sup> „ „ 1348.

<sup>4)</sup> „ „ 1349.

<sup>5)</sup> „ die Erkl. 1350 und 1351.

<sup>6)</sup> „ Erkl. 1352.



### III. Ueber das Chrom.

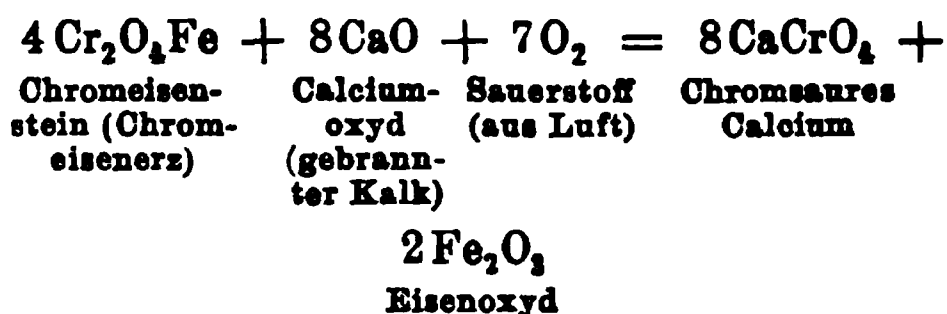
Symbol = Cr. Atomgewicht = 52,5. Vierwertig.

**Frage 270.** Wie wird metallisches Chrom gewonnen und welche Eigenschaften besitzt dasselbe?

**Erkl. 1353.** *Vauquelin* und *Klaproth* entdeckten fast zu gleicher Zeit (1797) in dem sog. roten sibirischen Bleispat, der nach späteren Untersuchungen als chromsaures Blei erkannt wurde, ein neues, bis dahin unbekanntes Element, welches wegen der verschiedenartigen meist intensiven Färbungen seiner Verbindungen als *Chromium* oder *Chrom* bezeichnet wurde (abgeleitet von dem griechischen *χρῶμα*, sprich *chroma* = Farbe).

**Erkl. 1354.** Das Chrom findet sich als solches nicht natürlich, dagegen kommen Verbindungen desselben zum Teil ziemlich häufig in der Natur vor. Am wichtigsten ist der Chromeisenstein, welcher eine Verbindung von Chromoxyd mit Eisenoxydul ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{FeO} = \text{Cr}_2\text{O}_3\text{Fe}$ ) darstellt und namentlich im Ural, Schweden, Nordamerika, Ungarn u. s. w. gefunden wird. Dahin gehört auch das Rotbleierz ( $\text{PbCrO}_4$ ), welches in Sibirien vielfach vorkommt. Chromverbindungen bilden ferner einen mehr oder weniger wesentlichen Bestandteil verschiedener Mineralien wie des *Vauquelinit*s, einer Doppelverbindung von basisch-chromsaurem Kupfer und Blei =  $\text{CuPb}_2\text{Cr}_2\text{O}_9$ , einiger *Augite*, *Olivine*, *Glimmer* u. s. w. Schliesslich sei darauf hingewiesen, dass die Färbung der *Smaragden* durch einen wenn auch nur geringen Gehalt desselben an Chromoxyd bedingt sein soll (vgl. Erkl. 1073).

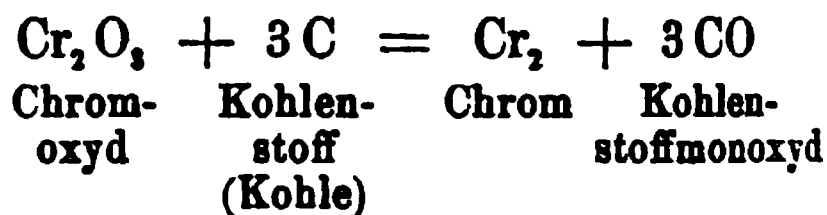
**Erkl. 1355.** Als Ausgangsmaterial bei der Darstellung der Chromverbindungen dient der obengenannte Chromeisenstein, aus welchem fast ausschliesslich Kaliumdichromat =  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , zunächst gewonnen wird und zwar nach folgendem Verfahren: Der gepulverte Chromeisenstein (das „Chromeisenerz“) wird mit gebranntem Kalk gemengt und in Flammenöfen unter fortwährendem Umrühren in einem Luftstrome geblüht. Gemäss der Gleichung:



entsteht hierbei unter Sauerstoffaufnahme aus der Luft ein Gemenge von chromsaurem Calcium und Eisenoxyd. Nach dem Erkalten wird die zerkleinerte Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, welche das Eisenoxyd infolge

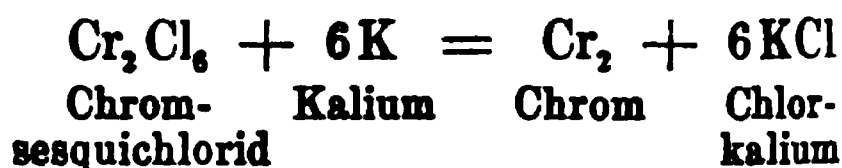
**Antwort.** Das metallische Chrom<sup>1)</sup> lässt sich unter anderem darstellen<sup>2)</sup>:

1). durch Glühen von Chromoxyd ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) mit Kohle im Tiegel, wobei ersteres gemäss der Gleichung:

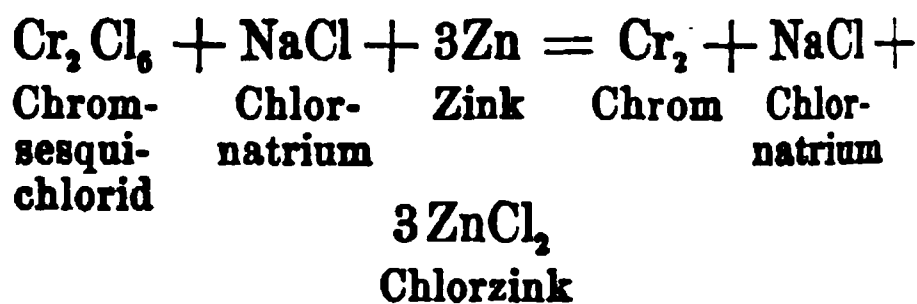


unter Entwicklung von Kohlenmonoxyd reduziert wird;

2). durch Glühen von Chromsesquichlorid ( $\text{Cr}_2\text{Cl}_6$ ) mit metallischem Kalium entsprechend der Gleichung:



3). am praktischsten jedoch durch Zusammenschmelzen und Erhitzen von Chromsesquichlorid, Chlornatrium und überschüssigem Zink, wobei letzteres im Sinne der Gleichung:



das Chromchlorid zu Metall reduziert und gleichzeitig dasselbe auflöst, so dass beim Behandeln der Schmelze mit verdünnter Salpetersäure, welche das überschüssige Zink löst, und nach genügendem Auswaschen behufs Entfernung des Chlornatriums und des entstandenen Zinkchlorids metallisches Chrom — in kristallinischer Form — hinterbleibt.

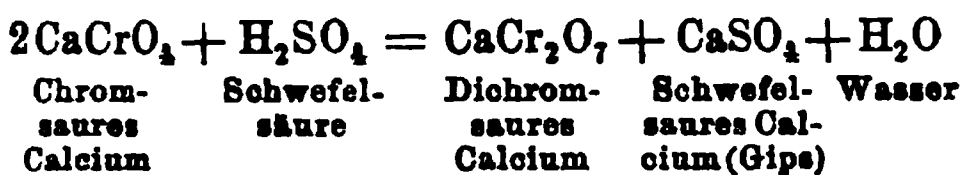
Das metallische Chrom bildet ein metallglänzendes, graues, kristallinisches Pulver vom spezifischen Gewichte 6,7—6,8. Es übertrifft an Stärke den besten Stahl und schmilzt schwieriger als Platin. An der

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1353.

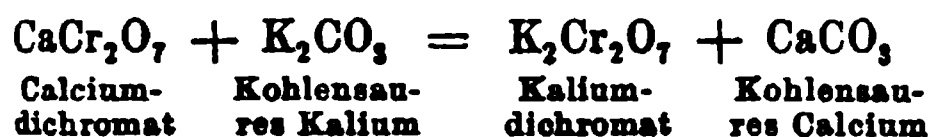
<sup>2)</sup> „ die Erkl. 1354 und 1355.



der hohen zum Glühen angewandten Temperatur nicht löst, während das chromsaure Calcium entsprechend der Gleichung:



unter Abscheidung von unlöslichem Calciumsulfat (Gips) als dichromsaures Calcium (Calciumdichromat) in Lösung geht. Das so erhaltene Calciumdichromat führt man darauf in Lösung mittelst Pottasche in Kaliumdichromat über, welches man nach dem Abfiltrieren des kohlensauren Kalkes durch Eindampfen und Umkristallisieren leicht rein erhält:



**Frage 271.** Was ist im allgemeinen über die Verbindungen des Chroms anzuführen?

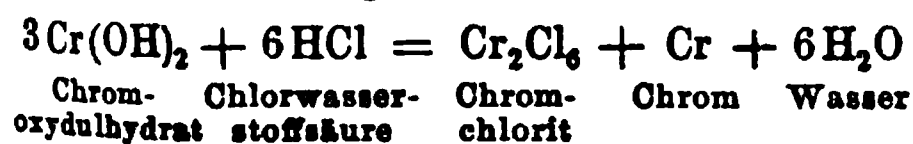
**Antwort.** Aehnlich dem Eisen vermag das Chrom 3 Reihen von Verbindungen zu bilden:

- 1). Chromoxydul- oder Chromoverbindungen, die das zweiwertige Einzelatom = Cr enthalten,
- 2). Chromoxyd- oder Chromiverbindungen, in welchen das sechswertige Doppelatom = Cr<sub>2</sub> vorkommt,
- 3). Verbindungen der Chromsäure, welche sich von der hypothetischen Chromsäure (H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) resp. von sogen. Polychromsäuren ableiten.

**Frage 272.** Welche Chromoxydulverbindungen sind von Wichtigkeit, was ist hinsichtlich ihrer Darstellung und Eigenschaften bemerkenswert?

**Erkl. 1356.** Chromoxydul (CrO) ist nicht bekannt.

**Erkl. 1357.** Das trockene Chromoxydulhydrat = Cr(OH)<sub>2</sub> wird von konzentrierten Säuren langsam aufgelöst, indem sich unter Abscheidung von metallischem Chrom Oxydsalz bildet. Salzsäure reagiert z. B. gemäss der folgenden Gleichung:



**Erkl. 1358.** Chromoxydulsalze sind nur in geringer Zahl bekannt und auch wenig untersucht, da dieselben äusserst unbeständig sind.

**Antwort.** Von praktischer Wichtigkeit sind die folgenden Chromoxydul- oder Chromoverbindungen:<sup>1)</sup>

- a). Chromhydroxydul oder Chromhydroxyd . . = Cr(OH)<sub>2</sub>,
- b). Chromchlorür . . . = CrCl<sub>2</sub>,
- c). Schwefelsaures Chromoxydul oder Chromosulfat . . . . = CrSO<sub>4</sub>.

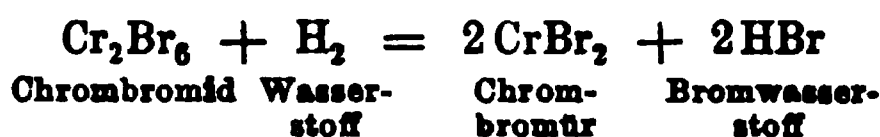
1). Das Chromhydroxydul, Chromoxydulhydrat<sup>2)</sup> oder Chromhydroxyd = Cr(OH)<sub>2</sub> scheidet sich auf Zusatz der Alkalien zu einer wässrigen Chromchlo-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1356.

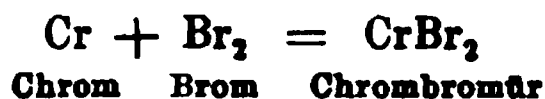
<sup>2)</sup> „ „ 1357.

Sie besitzen rote oder blaue Farbe und lösen sich leicht im Wasser. In Lösung absorbieren sie energisch Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft und vermögen auch andere Gase aufzunehmen, z. B. Stickoxyd.

**Erkl. 1359.** Von den Haloidsalzen des Chromoxyduls ist noch das Bromür =  $\text{CrBr}_2$  dargestellt worden. Dasselbe entsteht durch Ueberleiten von Wasserstoff über Chrombromid im Sinne der Gleichung:



oder beim Glühen von metallischem Chrom in einem Strome dampfförmigen Broms gemäss der Gleichung:



Das so erhaltene (wasserfreie) Bromür ist weiss, färbt sich beim Erhitzen gelb und ist mit blauer Farbe in Wasser löslich. Von Interesse ist die Eigenschaft seiner Lösungen, grosse Mengen Chromchlorid aufzulösen; es verhält sich in dieser Hinsicht wie das Chromchlorür.

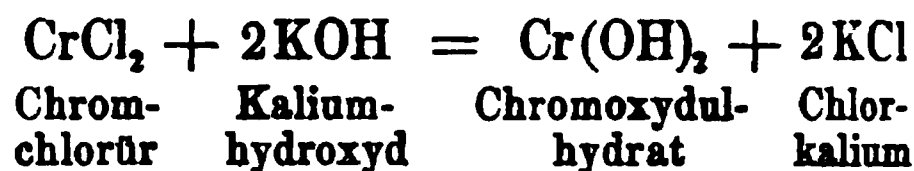
**Erkl. 1360.** Die Existenz eines Chromjodürs =  $\text{CrJ}_2$  ist zweifelhaft.

**Erkl. 1361.** Das schwefelsaure Chromoxydul =  $\text{CrSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  ist mit dem schwefelsauren Eisenoxydul (Eisenvitriol) =  $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  isomorph.

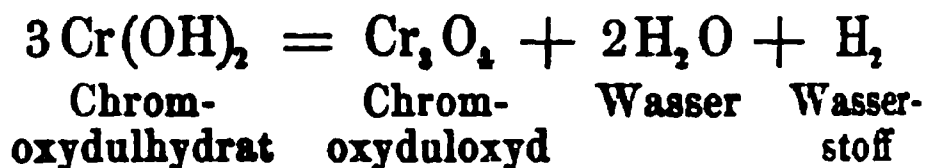
**Erkl. 1362.** Von den übrigen Chromoxydulsalzen, die am einfachsten durch doppelte Umsetzung aus Chromchlorürlösungen gewonnen werden, seien noch die folgenden, namentlich hinsichtlich der verschiedenartigen Färbungen, erwähnt:

- a). Schwefligsaures Chromoxydul . . . . . =  $\text{CrSO}_3$  rot,
- b). Orthophosphorsaures Chromoxydul . . . . . =  $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$  blau,
- c). Kohlensaures Chromoxydul . . . . . =  $\text{CrCO}_3$  rot.

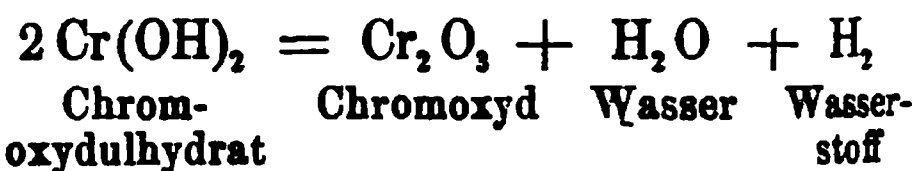
rürlösung am besten bei Luftabschluss, aus entsprechend der Gleichung:



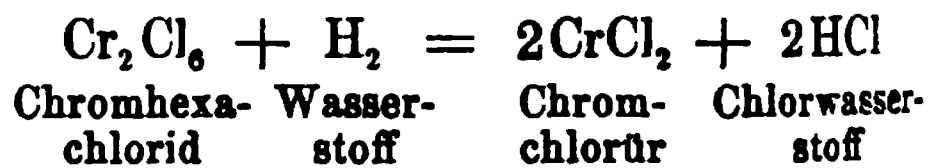
Es bildet einen gelben Niederschlag, welcher wegen seiner Unbeständigkeit in einem indifferenten Gase (Wasserstoff z. B.) getrocknet werden muss und in diesem (trockenen) Zustande von Säuren nur schwierig gelöst wird. Das feuchte Pulver verwandelt sich äusserst schnell an der Luft in braunes Oxyduloxyd, dessen Bildung unter Freiwerden von Wasserstoff im Sinne der folgenden Gleichung verläuft:



Beim Glühen entsteht Chromoxyd entsprechend der Gleichung:



2). Das Chromchlorür<sup>1)</sup> oder Chromchlorür =  $\text{CrCl}_2$  wird am einfachsten durch Ueberleiten von Wasserstoff über zum schwachen Glühen erhitztes Chromhexachlorid erhalten. Seine Bildung verläuft dabei im Sinne der folgenden Gleichung:



Dasselbe<sup>2)</sup> stellt ein weisses, seiden-glänzendes, aus Nadeln bestehendes Pulver dar, welches bei Luftabschluss leicht schmilzt und zu einer farblosen strahligen Masse erstarrt. Es ist zwar ohne Zersetzung, aber äusserst schwer flüchtig. Von ausgekochtem d. i. luftfreiem Wasser wird es unter Wärmeentwicklung zu einer blauen Flüssigkeit gelöst, die in Berührung mit der atmosphärischen Luft fast momentan grüne Farbe annimmt, indem das Chlorür unter Sauerstoffaufnahme in Chromioxychlorid übergeht<sup>3)</sup>.

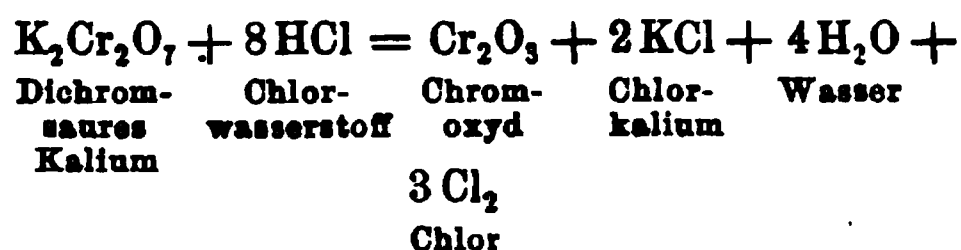
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1358.

<sup>2)</sup> „ die Erkl. 1359 und 1360.

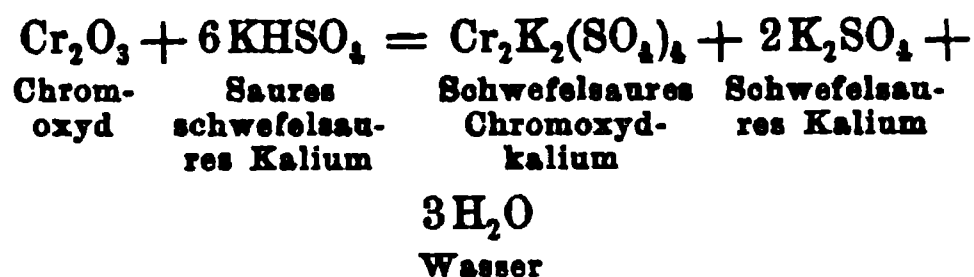
<sup>3)</sup> „ Erkl. 1358.

**1) Siehe Erkl. 1364.**

wasserstoffgas über bis zur Rotglut erhitztes dichromsaures Salz entsprechend der Gleichung:



**Erkl. 1365.** Um das in Wasser und Säuren unlösliche geglähte oder kristallisierte Chromoxyd in lösliche Form überzuführen, muss es, nachdem dasselbe fein pulverisiert worden ist, mit saurem Kalium- oder Natriumsulfat verschmolzen werden. Gemäss der Gleichung:

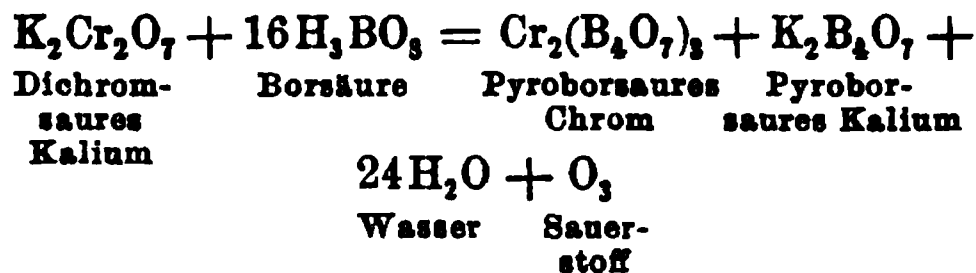


entsteht hierbei neben Kaliumsulfat und Wasser lösliches schwefelsaures Chromoxydkalium =  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$ .

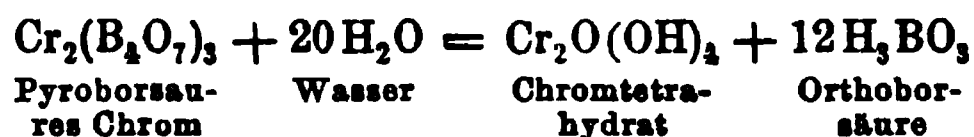
**Erkl. 1366.** Das kristallisierende Chromoxyd ist isomorph mit Korund.<sup>1)</sup>

**Erkl. 1367.** Vermöge seiner bedeutenden Härte vermag das Chromoxyd in kristallisierter Form Glas zu ritzen.

**Erkl. 1368.** Ausser dem Chromihexahydrat =  $\text{Cr}_2(\text{OH})_6$  und dem Chromidihydrat =  $\text{Cr}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$  existiert noch das Chromitetrahydrat =  $\text{Cr}_2\text{O}(\text{OH})_4$ , welches durch Glühen eines Gemisches von 1 Teil dichromsaurem Kalium und 3 Teilen Borsäure erhalten wird. Hierbei bildet sich zunächst entsprechend der Gleichung:

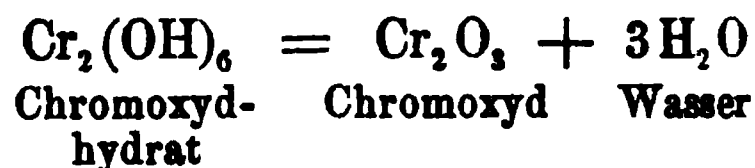


unter Entwicklung von Sauerstoff neben Kaliumpyroborat pyroborsaures Chrom. Dieses wird aber, wenn die Schmelze mit Wasser behandelt wird, gemäss der Gleichung:

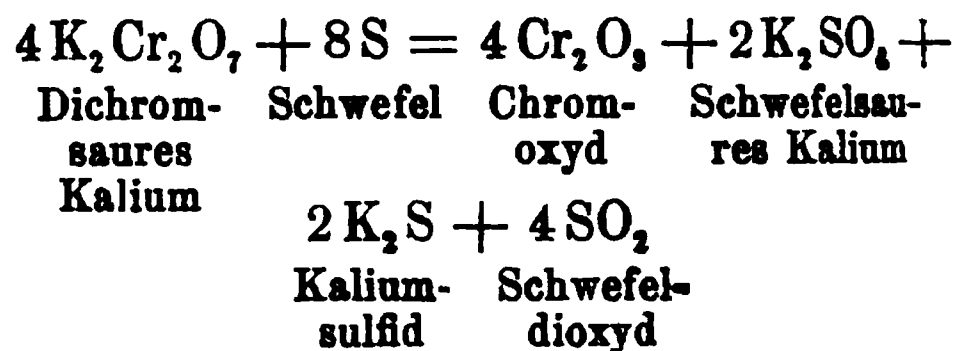


in unlösliches Chromtetrahydrat verwandelt, neben welchem lösliche Orthoborsäure entsteht.

Das so gewonnene Tetrahydrat bildet ein grünes Pulver, besitzt obige Zusammensetzung und findet unter der Bezeichnung: Guignets Grün als Malerfarbe vielfache Anwendung. Dasselbe besitzt den Vorzug, äusserst beständig zu



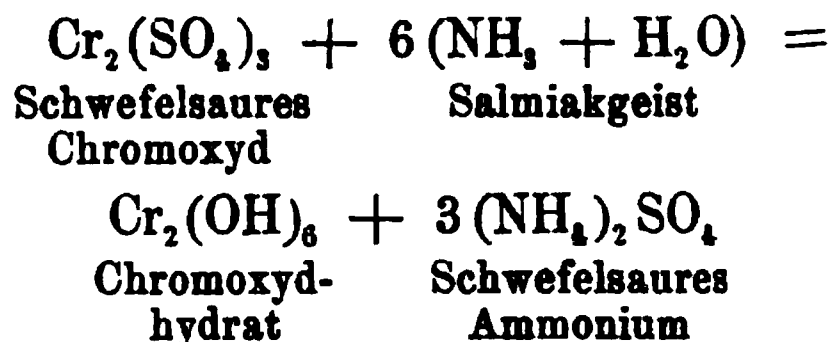
Es lässt sich ferner aus den dichromsauren Salzen durch Glühen mit Schwefel gewinnen, indem dieser das betreffende Chromat, z. B. dichromsaures Kalium ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), entsprechend der Gleichung:



unter Bildung von Kaliumsulfat, Kaliumsulfid und unter Freiwerden von Schwefeldioxyd in Chromoxyd überführt, welches nach dem Auslaugen der Schmelze mit Wasser in reiner Form zurückbleibt.

Dasselbe bildet entweder ein grünes, amorphes Pulver oder eine aus hexagonalen Rhomboedern bestehende schwarzgrüne Masse von bedeutender Härte und dem spezifischen Gewichte 5,2. Beide Modifikationen sind in Säuren fast unlöslich und schmelzen erst beim Glühen im Knallgasgebläse<sup>1)</sup>. Es besitzt ferner die charakteristische Eigenschaft<sup>2)</sup>, schmelzenden Silikaten eine sehr beständige und ausgezeichnet schöne grüne (smaragdgrüne) Farbe zu erteilen, worauf seine Anwendung als Farbmittel für Glas und Porzellan beruht.

2). Das **Chromoxydhydrat**<sup>3)</sup>, Chromidhydrat oder Chromihexahydrat =  $\text{Cr}_2(\text{OH})_6$  entsteht auf Zusatz von Salmiakgeist zu den Lösungen der Chromoxydsalze, z. B. Chromoxydsulfat, gemäss der Gleichung:



Es scheidet sich als hellblauer Niederschlag aus, welcher 4 Moleküle Wasser

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1001.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1365.

<sup>2)</sup> „ die Erkl. 1366 und 1367.

<sup>3)</sup> „ „ „ 1368.

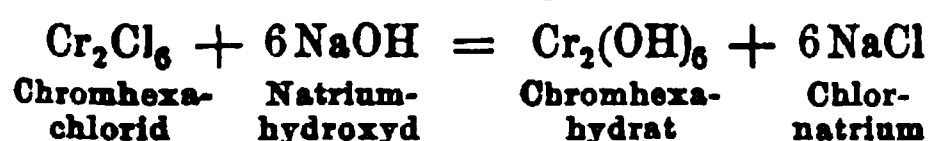
sein, indem es z. B. selbst von kochender Salzsäure fast gar nicht gelöst wird. Beim Erhitzen wird es braun.

**Erkl. 1368.** Aehnlich dem Chromitetetrahydrat ist auch das Dihydrat  $= \text{Cr}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$  gegen Säuren äusserst beständig, indem es in verdünnter Salzsäure absolut unlöslich ist.

**Erkl. 1369.** Von Interesse ist die Existenz einer Zahl von Metallverbindungen, welche durch Ersatz der beiden Wasserstoffatome durch Metall aus dem genannten Dihydrat entstanden gedacht werden können. Ausser dem Chrom-eisenstein, welchem man die Formel:  $\text{Cr}_2\text{O}_2(\text{O}_2\text{Fe}) = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$  zuschreiben kann, sind noch die analoge Zinkverbindung  $= \text{Cr}_2\text{O}_2(\text{O}_2\text{Zn})$  bekannt. Dieselben entstehen allgemein beim Zusammenschmelzen der entsprechenden Oxyde in molekularen Mengen unter Zusatz von Bortrioxyd (als Flussmittel), werden Chromite genannt und entsprechen völlig den Aluminaten<sup>1)</sup>.

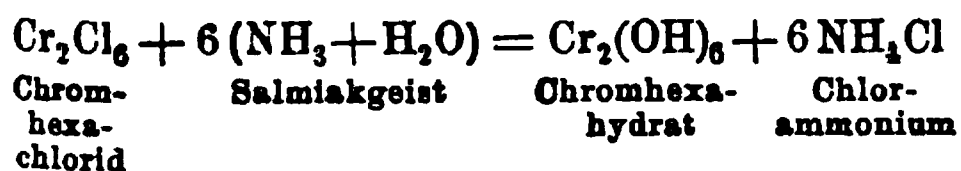
**Erkl. 1370.** Für die Chromoxydsalze gelten allgemein folgende Reaktionen. In einer Lösung von Chromhexachlorid z. B., die sich durch Auflösen von Chromhexahydrat in heisser verdünnter Salzsäure leicht herstellen lässt, bewirkt:

1). Natrium- oder Kaliumhydroxyd einen grünlichen Niederschlag von Chromhydroxyd entsprechend der Gleichung:

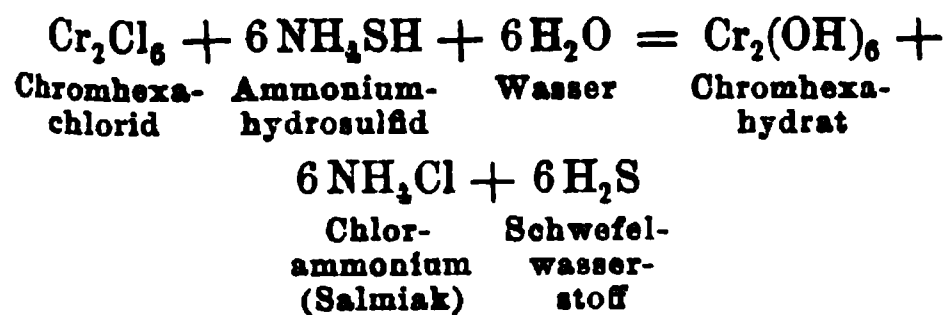


Derselbe ist im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich, wird beim Kochen jedoch wieder abgeschieden.

2). Ammoniumhydroxyd blaugrüne Fällung von Hexahydrat, das sich im überschüssigen Reagens langsam mit rubinroter Farbe auflöst:

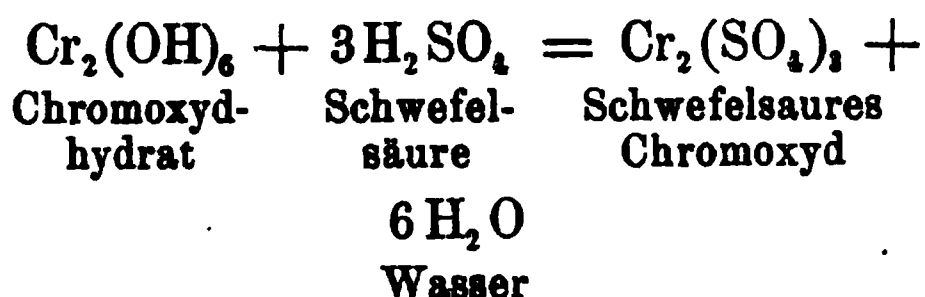


3). Ammoniumhydrosulfid einen schmutzig graugrünen Niederschlag von Oxydhydrat entsprechend der Gleichung:

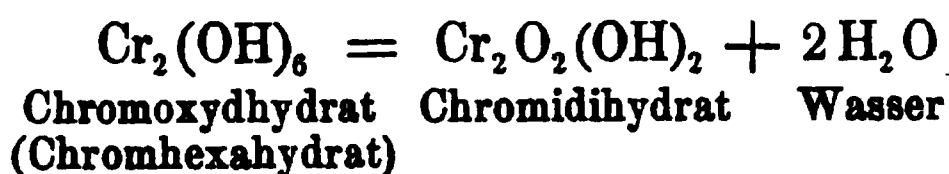


4). In Wasser suspendiertes fein gepulvertes Baryumkarbonat erst nach längerem Stehen und häufigerem Schütteln eine Fällung von blaugrünem Hexahydrat gemäss der Gleichung:

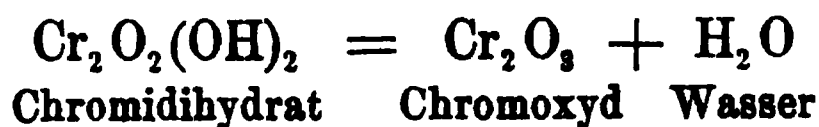
enthält und beim längeren Stehenlassen über Schwefelsäure kristallwasserfrei wird. In Salmiakgeist ist es nur schwer mit rubinroter Farbe löslich, löst sich dagegen leicht in überschüssiger Kali- oder Natronlauge zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit, fällt jedoch beim Kochen solcher alkalischen Lösungen wieder aus. Von Säuren wird es unter Bildung von Oxydsalzen gelöst, so geht es z. B. beim Behandeln mit Schwefelsäure entsprechend der Gleichung:



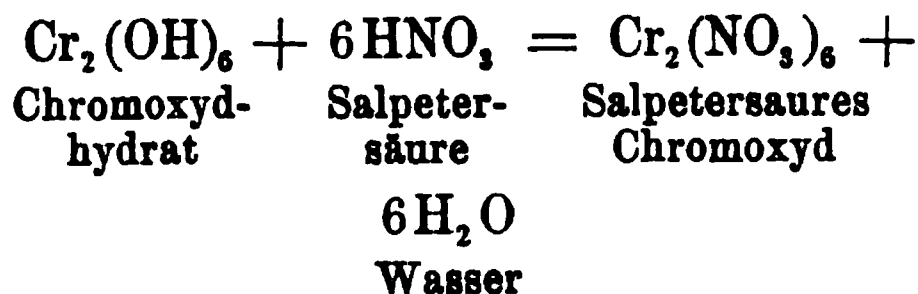
in (lösliches) schwefelsaures Chromoxyd (Chromoxydsulfat) über. Beim Erhitzen verwandelt sich das im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Hydrat gegen 200° unter Verlust von 2 Molekulen Wasser gemäss der Gleichung:



in graues Chromidihydrat<sup>1)</sup>, das bei stärkerem Erhitzen weiter Wasser verliert und sich in Chromoxyd verwandelt:



3). Das salpetersaure Chromoxyd, Chromoxydnitrat oder Chrominitrat<sup>2)</sup>  $= \text{Cr}_2(\text{NO}_3)_6$  wird in Lösung durch Erwärmen von Chromoxydhydrat mit überschüssiger konzentrierter Salpetersäure erhalten, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:



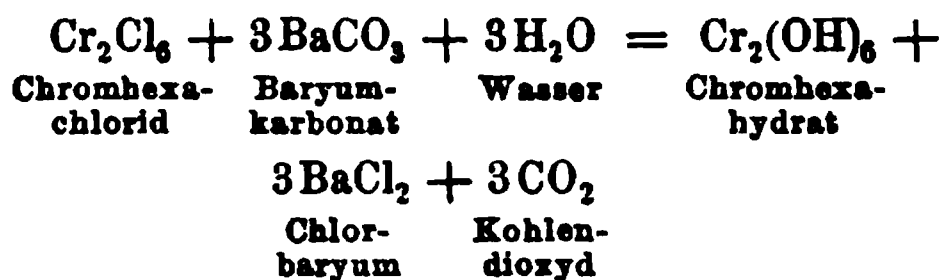
Die so entstehende, in der Hitze grüne Lösung wird beim Erkalten violett und gleichzeitig scheidet sich das Oxydnitrat

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1369.

<sup>2)</sup> „ die Erkl. 1370 und 1371.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1009.





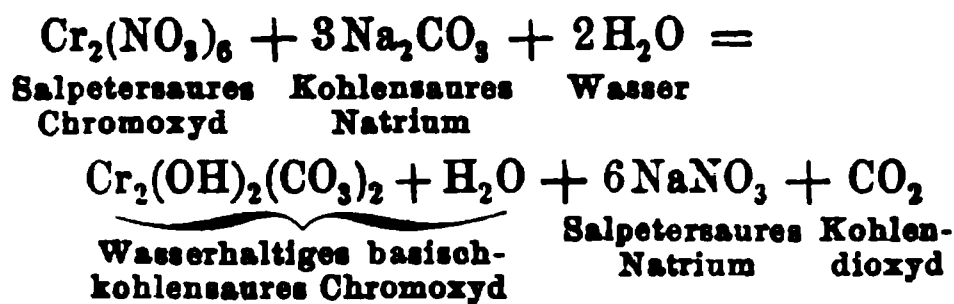
**Erkl. 1371.** Die Chromi- oder Chromoxydsalze, welche sich von dem Hexahydrat =  $\text{Cr}_2(\text{OH})_6$  ableiten, vermögen in zwei von einander verschiedenen Modifikationen vorzukommen, indem die konzentrierten Lösungen bald tiefrot, bald rein grün gefärbt sind, wobei die grünen Lösungen beim Erhitzen rot gefärbt, also in Lösungen der roten Modifikation verwandelt werden.

Löst man z. B. Chromhydroxyd in konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht zunächst eine grüne Lösung, die sich bei längerem Stehen rotviolett färbt und schliesslich violettgefärbtes, in Alkohol schwer lösliches Salz abscheidet, welches die Zusammensetzung:  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 15\text{H}_2\text{O}$  besitzt, also neutrales wasserhaltiges Salz darstellt.

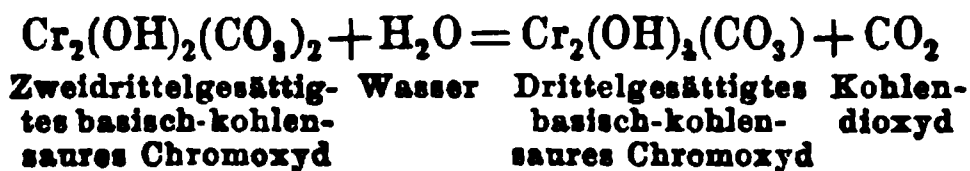
Da nun wässrige Auflösungen dieses roten Salzes beim Erhitzen grüne Farbe annehmen, beim Eindampfen aber nicht neutrales grün gefärbtes, sondern basisches grün gefärbtes, in Alkohol leicht lösliches Salz zurückbleibt, mithin beim Kochen der wässrigen neutralen Salzlösung Spaltung des neutralen (roten) Salzes in freie Säure und basisches Salz stattgefunden haben muss, so ist das Auftreten der zweiten grün gefärbten Modifikation vielleicht durch vorübergehende Bildung von basischem Salz zu erklären. Erwähnt sei, dass die obige grün gefärbte, basische Salz enthaltende Lösung bei längerem Stehen wieder rote Farbe unter Bildung von neutralem Salz annimmt.

Ein ähnliches Verhalten zeigen auch das salpetersaure Chromoxyd, sowie das Chromoxydkaliumsulfat (der Chromalaun) u. s. w. in ihren wässrigen Lösungen.

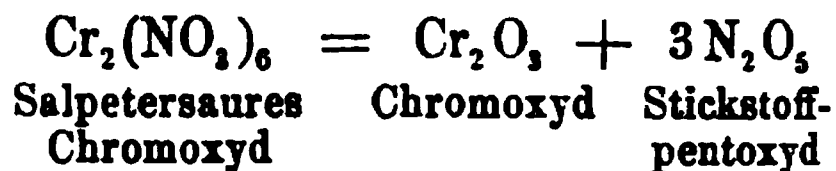
**Erkl. 1372.** Neutrales kohlen-saures Chromoxyd =  $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_2$  ist nicht bekannt. Beim Vermischen der Chromoxydsalzlösungen mit Soda- oder Pottaschelösung scheidet sich basisch-wasserhaltiges Karbonat aus entsprechend der Gleichung:



Dasselbe verliert beim Trocknen die Hälfte seines Kohlendioxyds unter Bildung von stärker basischem Salz gemäss der Gleichung:

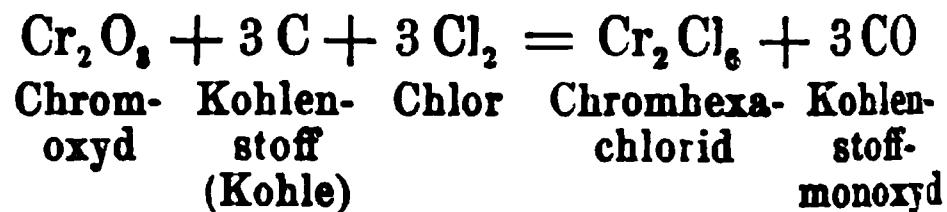


in purpurfarbenen Prismen von der Zusammensetzung:  $\text{Cr}_2(\text{NO}_3)_6 + 18\text{H}_2\text{O}$  aus. Dieselben schmelzen bei  $36,5^\circ$  zu einer grünen Flüssigkeit und sind in Wasser ziemlich leicht löslich. Beim heftigen Glühen wird das Chrominitrat entsprechend der Gleichung:

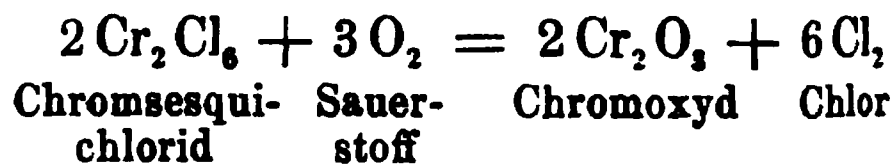


in Chromoxyd unter Entwicklung von Stickstoffpentoxyd verwandelt<sup>1)</sup>.

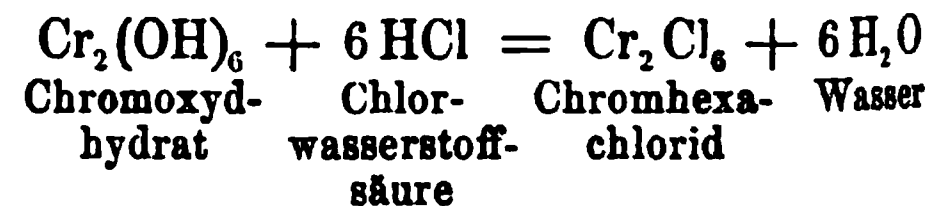
4). Das Chromchlorid, Chromhexa- oder Chromsesquichlorid =  $\text{Cr}_2\text{Cl}_6$  wird in ähnlicher Weise wie Aluminiumchlorid ( $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ) durch Glühen eines Gemenges von Aluminiumoxyd (Thonerde) und Kohle in einem Strome gut getrockneten Chlors erhalten. Dabei bildet es sich im Sinne der Gleichung:



Das entstandene Chlorid sublimiert bei der hohen Temperatur (Rotglut) in der Chloratmosphäre in glänzenden violetten oder pfirsichblutroten Blättchen, welche beim Erhitzen an der Luft entsprechend der Gleichung:



unter Abgabe von Chlor und Aufnahme von Sauerstoff in (grünes) Chromoxyd übergeht. In reinem Wasser löst<sup>2)</sup> es sich nur als äusserst feines Pulver nach recht langem Kochen zu einer grünen Lösung. Von Säuren wird es gar nicht und von Alkalien nur sehr schwer angegriffen. Aus seinen wässrigen Lösungen, die durch Auflösen von Chromoxydhydrat in Salzsäure entsprechend der Gleichung:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1372.

<sup>2)</sup> „ „ 1373.



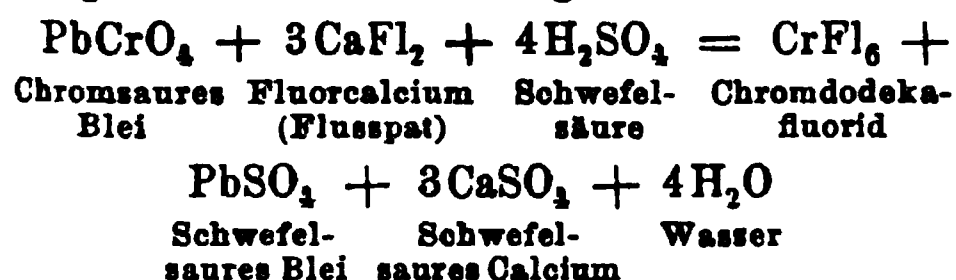
**Erkl. 1373.** Während das reine wasserfreie Chromhexachlorid in Wasser ziemlich schwer löslich ist, löst es sich äusserst leicht in einer selbst stark verdünnten Lösung von Chromchlorür<sup>1)</sup>, Zinnchlorür, Kupferchlorür u. s. w.

**Erkl. 1374.** Chromhexabromid =  $\text{Cr}_2\text{Br}_6$  entsteht analog dem Chlorid beim Glühen von Chromoxyd und Kohle in einem Strome von Bromdampf. Es bildet schwarze metallglänzende Schüppchen, ist in Wasser fast unlöslich, in selbst stark verdünnter Chrombromürlösung leicht löslich, verwandelt sich beim Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre in weisses Bromür und geht beim Erhitzen an der Luft in Oxyd über. Es gleicht somit völlig dem Hexachlorid.

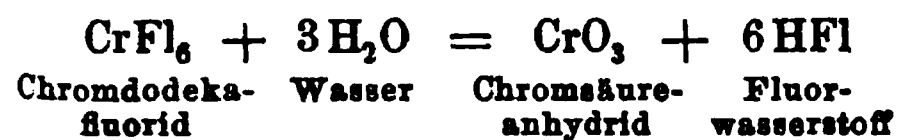
Das Chromhexajodid =  $\text{Cr}_2\text{J}_6$  verhält sich ganz ähnlich.

Das Chromhexafluorid =  $\text{Cr}_2\text{F}_6$ , welches beim Eindampfen einer Auflösung von Chromoxydhydrat in wässriger Flusssäure erhalten wird, bildet grüne wasserhaltige, in Wasser leicht lösliche Kristalle, die, ohne Zersetzung zu erleiden, getrocknet werden können, in dieser Form jedoch nur schwer in Wasser löslich sind. Bei Glühhitze schmilzt es und verdampft langsam.

Ausser diesem, dem Chlorid, Bromid und Jodid entsprechenden Fluorid existiert noch die doppelt so viel Fluor enthaltende Fluorverbindung von der Zusammensetzung:  $\text{CrF}_6$ . Dieselbe entsteht beim Erhitzen eines fein pulverisierten Gemisches von chromsaurem Blei und Flussspat mit konzentrierter Schwefelsäure entsprechend der Gleichung:



Dieses Fluorid entweicht bei obiger Reaktion als rotes, furchtbar stechendes, nur schwer kondensierbares Gas, welches an feuchter Luft unter Auftreten dicker gelber Nebel (herrührend von Fluorwasserstoff) gemäss der Gleichung:



in Chromsäureanhydrid unter Bildung von Fluorwasserstoff zerfällt.

**Erkl. 1375.** Basisch-schwefelsaure Chromoxydsalze lassen sich allgemein auf Zusatz von solchen für Bildung von Chromhexahydrat ungenügenden Mengen Alkalilauge zu der Lösung von neutralem Chromisulfat gewinnen. Auf diese Weise sind dargestellt:

a).  $\text{Cr}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$  = Chromidisulfat,

b).  $\text{Cr}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)$  = Chromimonosulfat,

und ihre Bildung verläuft im Sinne der Gleichungen:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1359.

gewonnen werden, scheidet es sich beim Eindampfen in Form einer nadelförmig kristallisierenden, sehr zerfliesslichen und leicht löslichen Masse als zwölffach gewässertes Salz =  $\text{Cr}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$  aus. Letzteres geht gegen  $100^\circ$  unter Verlust der Hälfte seines Kristallwassers in sechsfach gewässertes Salz =  $\text{Cr}_2\text{Cl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$  über, während es bei höherer Temperatur unter Freiwerden von Chlorwasserstoffgas in Oxychloride von verschiedener Zusammensetzung, zuletzt in Chromoxyd übergeht, so dass es nicht gelingt, aus dem wasserhaltigen Chlorid das wasserfreie Salz darzustellen. Beim Erhitzen an der Luft verwandelt sich auch das wasserfreie Chlorid vollständig in grünes Chromoxyd und beim Glühen in einer Wasserstoffatmosphäre wird es in Chlorür  $\text{CrCl}_2$  verwandelt.

Das Chromchlorid vermag mit den Alkalichloriden und einigen anderen Chloriden Doppelsalze zu bilden, die indessen nicht eingehender untersucht sind<sup>1)</sup>.

5). Das schwefelsaure Chromoxyd, Chromi- oder Chromoxydsulfat =  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  entsteht beim Auflösen von Chromoxydhydrat in konzentrierter Schwefelsäure, indem die anfänglich grüne Lösung langsam violette Farbe annimmt und eine violette Kristallmasse zur Abscheidung gelangt, welche nach dem Auflösen in Wasser und Wiederausfällen mittelst Alkohols das wasserhaltige achtzehnfach gewässerte Salz =  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$  darstellt. Letzteres kristallisiert, in der angegebenen Weise erhalten, in schönen blauen Oktaedern vom spezifischen Gewicht 1,7—1,8. In kaltem Wasser ist es unzersetzt löslich, während beim Erhitzen seiner (violetten) wässrigen Lösungen Zersetzung eintritt, indem letztere grüne Farbe annehmen, welche durch einen Zerfall des neutralen Oxydsulfats in freie Säure und basisches Sulfat<sup>2)</sup> bedingt wird, andererseits verwandeln sich die grünen, freie Säure und basisches Oxydsulfat enthaltenden Lösungen beim längeren Stehen wieder in

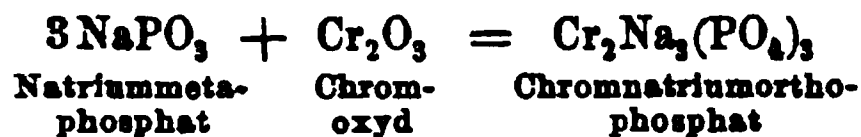
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1374.

<sup>2)</sup> „ „ 1375.



veranlassen bisweilen die grüne Farbe bestimmter Silikate, sowie gewisser Glassorten.

In analytischer Hinsicht ist schliesslich ein Chromnatriumorthophosphat  $= \text{Cr}_2\text{Na}_2(\text{PO}_4)_3$  von Interesse, weil dieses zum schnellen Nachweise von Chrom dient. Erhitzt man nämlich in einem Platinöhr gewöhnliches Dinatriumphosphat, so entsteht eine klare geschmolzene Perle von Natriummetaphosphat  $= \text{NaPO}_3$ . Da dieses in der Hitze gewisse Metalloxyde, z. B. Chromoxyd, aufzulösen vermag, wobei gemäss der Gleichung:



intensiv grün gefärbtes Chromnatriumorthophosphat gebildet wird, so kann aus dem Auftreten der grünen Farbe auf die Anwesenheit von Chrom geschlossen werden. An Stelle des Chromoxyds kann man auch andere Chromverbindungen in die Perle eintragen, da diese in der Flamme des *Bunsenschen* Brenners fast ausschliesslich in Chromoxyd verwandelt werden.

**Frage 274.** Was ist über das Chromsäureanhydrid und die demselben entsprechenden wichtigen chrom- bzw. polychromsauren Salze bemerkenswert?

**Erkl. 1379.** Die Polychromsäuren, welche nur in ihren Salzen beständig sind, kann man sich durch successiven Wasseraustritt aus der gleichfalls hypothetischen Chromsäure ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) entstanden denken. Verlieren z. B. 2 Moleküle der letzteren 1 Molekül Wasser, so entsteht Dichromsäure  $= \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2(\text{H}_2\text{CrO}_4) - \text{H}_2\text{O}$ , durch Austritt von 2 Molekülen Wasser aus 3 Molekülen Chromsäure entsteht Trichromsäure  $= \text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10} = 3(\text{H}_2\text{CrO}_4) - 2\text{H}_2\text{O}$ , durch Austritt von 3 Molekülen Wasser aus 4 Molekülen Chromsäure entsteht Tetrachromsäure  $[\text{H}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13} = 4(\text{H}_2\text{CrO}_4) - 3\text{H}_2\text{O}]$  u. s. w.

**Erkl. 1380.** Während die Chromsäure in ihren Salzen der Schwefelsäure entspricht, ist das Chromtrioxyd oder Chromsäureanhydrid  $= \text{CrO}_3$  dem Schwefeltrioxyd oder Schwefelsäureanhydrid  $= \text{SO}_3$  analog.

**Erkl. 1381.** Die Salze der normalen Chromsäure, die Chromate, sind meistens gelb gefärbt, während die Polychromate rote Farbe besitzen.

**Erkl. 1382.** Von theoretischem Interesse sind auch die beiden Chloranhydride der normalen Chromsäure:

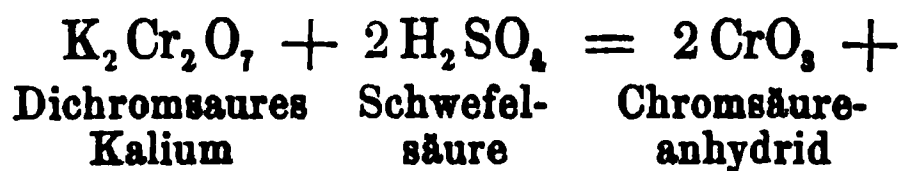
1). die sog. Chlorchromsäure  $= \text{CrO}_2(\text{OH})\text{Cl}$ ,

2). das Chromylchlorid  $= \text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ,

da dieselben der Chlorsulfonsäure  $= \text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$ , bzw. dem Sulfurylchlorid  $= \text{SO}_2\text{Cl}_2$  völlig entsprechen, wie folgendes Schema zeigt:

**Antwort.** Während die Chromsäure  $= \text{H}_2\text{CrO}_4$  nicht in freiem Zustande zu existieren vermag, sind ihr Anhydrid (Chromsäureanhydrid oder Chromtrioxyd)  $= \text{CrO}_3$ , ferner eine grosse Zahl Salze jener hypothetischen Chromsäure und der von letzterer ableitbaren Dichromsäure<sup>1)</sup>  $= \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  äusserst beständig und von grosser praktischer Wichtigkeit:

1). Das Chromsäureanhydrid<sup>2)</sup> oder Chromtrioxyd  $= \text{CrO}_3$  wird am zweckmässigsten durch Vermischen einer konzentrierten wässerigen Auflösung von dichromsaurem Kalium mit Schwefelsäure dargestellt, wobei sich dasselbe im Sinne der folgenden Gleichung bildet:

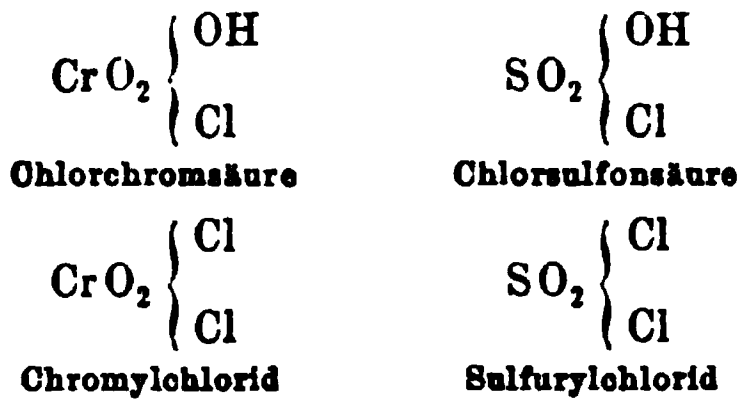


Saures schwefel-      Wasser  
saures Kalium

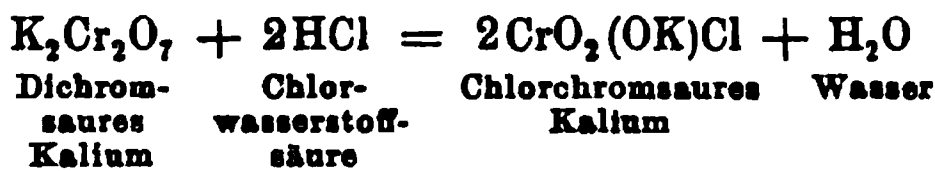
Es scheidet sich bei genügender Konzentration direkt in langen scharlachroten glänzenden, rhombischen Nadeln oder Prismen aus, welche sich in Wasser leicht lösen und an der Luft zerfliessen. Von

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1379.

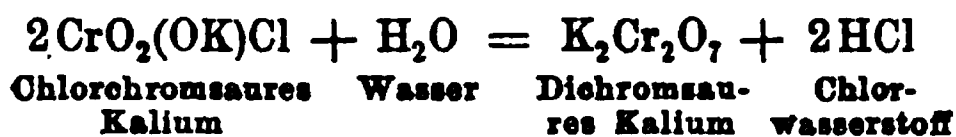
<sup>2)</sup> „ die Erkl. 1380—1382.



Von diesen Chloranhydriden der Chromsäure entsteht die Chlorchromsäure, welche jedoch abweichend von der Chlorsulfonsäure nur in ihren Salzen beständig ist, bei kurzem Erhitzen von 3 Teilen Kaliumdichromat mit 4 Teilen schwach rauchender Schwefelsäure entsprechend der Gleichung:

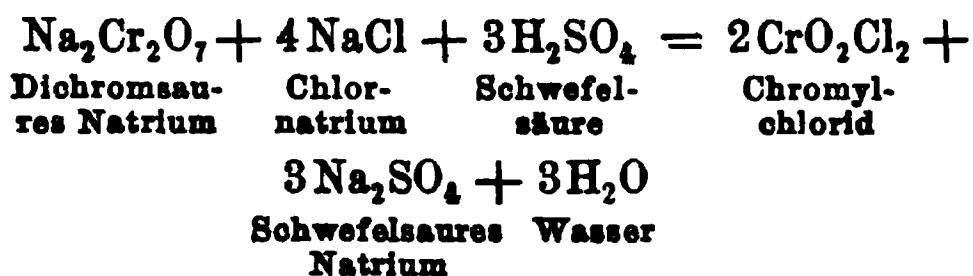
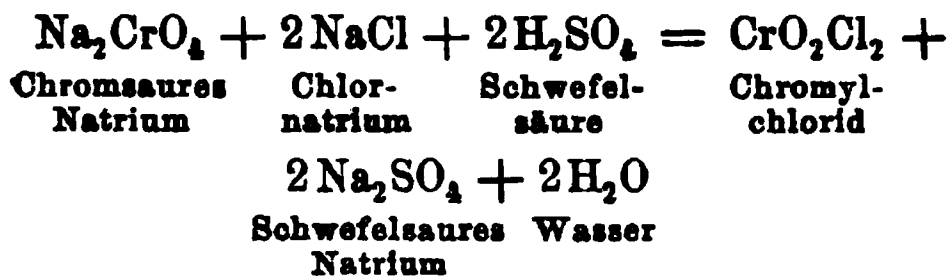


Das so entstandene Kaliumsalz scheidet sich nach dem Erkalten in roten, flachen Prismen oder Tafeln aus, welche beim Vermischen mit Wasser gemäss der Gleichung:

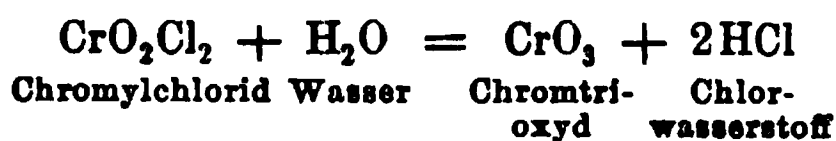


in dichromsaures Kalium unter Entwicklung von Chlorwasserstoff zerlegt werden.

Das Chromylchlorid oder Chromacichlorid =  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  entsteht, wenn Natriumchromat oder -dichromat mit Kochsalz und Schwefelsäure erhitzt werden. Seine Bildung entspricht den Gleichungen:



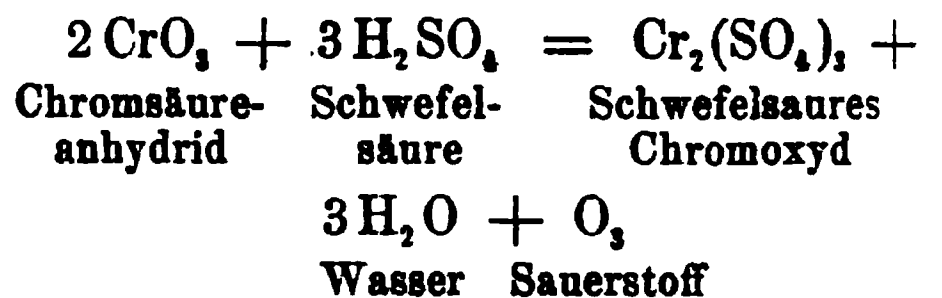
Dasselbe stellt eine durchsichtige blutrote Flüssigkeit dar, welche an der Luft stark raucht, bei  $118^\circ$  siedet und von Wasser im Sinne der Gleichung:



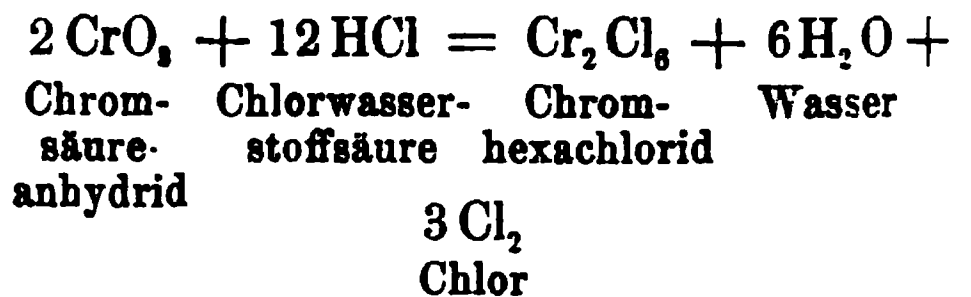
unter Chlorwasserstoffentwicklung in Chromtrioxyd übergeführt wird.

Erkl. 1383. 100 Teile Wasser lösen bei  $0^\circ$  ungefähr 60 Teile, bei  $100^\circ$  gegen 80 Teile gelbes chromsaures Kalium ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ).

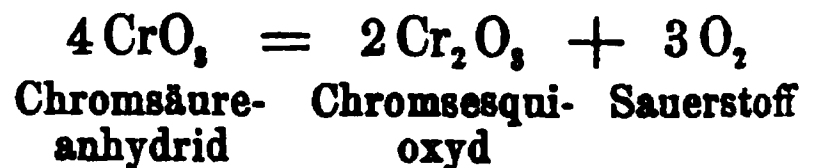
Säuren wird es unter Bildung von Chromoxydsalzen und Freiwerden von Sauerstoff aufgelöst, so z. B. von Schwefelsäure entsprechend der Gleichung:



in Chromisulfat verwandelt, während es bei der Behandlung mit Salzsäure gemäss der Gleichung:



unter lebhafter Chlorentwicklung in Chromhexachlorid übergeführt wird. Beim Erhitzen färbt sich dasselbe schwarz, schmilzt dann und zersetzt sich bei ungefähr  $250^\circ$  in Chromoxyd und Sauerstoff:



Es besitzt oxydierende Eigenschaften und vermag viele organische Substanzen, z. B. Papier und anorganische (reduzierende) Substanzen, zu oxydieren (verbrennen), wobei es in Chromsesquioxid verwandelt wird.

Von Wasserstoffsuperoxyd wird das Chromsäureanhydrid in eine äusserst intensiv blau gefärbte Verbindung (höhere Oxydationsstufe von unbekannter Zusammensetzung) übergeführt, welche der wässrigen Lösung mittelst Aether entzogen werden kann und sich in diesem gleichfalls mit tiefblauer Farbe löst, worauf eine Reaktion zum Nachweise des Chroms in seinen Verbindungen beruht.

2). Von den chrom- und polychromsauren Salzen besitzen hauptsächlich die folgenden Wichtigkeit:

a). neutrales chromsaures



b). dichromsaures Kalium =  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

a). Das neutrale chromsaure Kalium oder Kaliumchromat =  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  ent-

**Erkl. 1384.** Von Wichtigkeit ist das chromsaure Blei =  $\text{PbCrO}_4$ , welches auch natürlich als Rotbleierz vorkommt und in grösseren Mengen künstlich durch Fällen löslicher Bleisalze mit Kaliumchromat dargestellt wird, wobei es als gelbes amorphes Pulver sich abscheidet. In dieser Form findet es als gelbe Farbe, sog. Chromgelb, trotz seiner Giftigkeit vielfache Anwendung, weil es lichtecht, geruchlos, in Wasser unlöslich, mit anderen Farben leicht mischbar ist und ausserordentliche Deckkraft besitzt.

Da das reine chromsaure Blei beim Erhitzen schmilzt und alle Kohlenstoffverbindungen leicht oxydiert, so wird es ferner bei der Analyse organischer Substanzen (in der Elementaranalyse) an Stelle von Kupferoxyd in gewissen Fällen benützt, wenn dieses letztere nämlich vollständige Oxydation (Verbrennung) nicht zu bewirken vermag.

**Erkl. 1385.** Das dichromsaure Kalium oder Kaliumdichromat führt unter anderen noch folgende Bezeichnungen: Bichromsaures Kalium, Kaliumbichromat, oder als Handelsprodukt: Rotes chromsaures Kalium (im Gegensatz zum gelben chromsauren Kalium =  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ). Im Lateinischen heisst es Kalium bichromicum oder Kalium chromicum rubrum, im Französischen: Bichromate de potasse, im Englischen: Bichromate of potash.

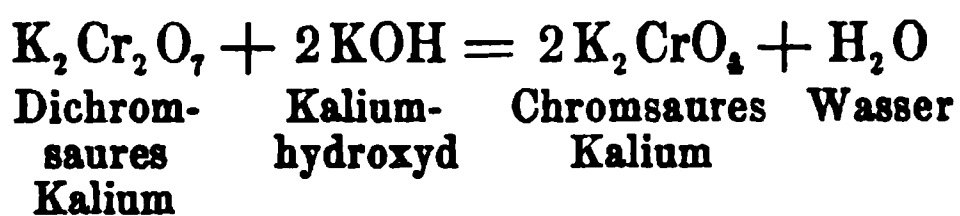
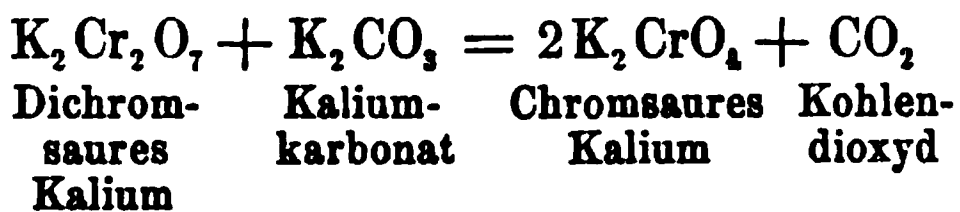
Unzutreffend ist dagegen die noch jetzt vielfach gebräuchliche Bezeichnung: Saures chromsaures Kalium.

**Erkl. 1386.** Es sei darauf hingewiesen, dass die dichromsauren Salze hinsichtlich ihrer Zusammensetzung den pyroschwefelsauren Salzen entsprechen.

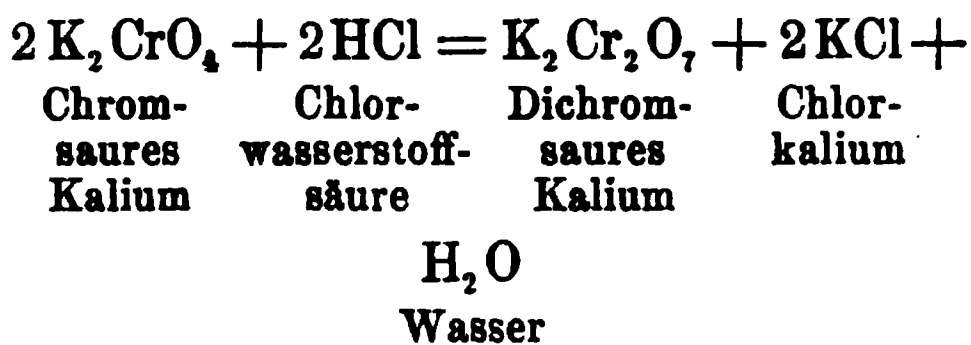
**Erkl. 1387.** 100 Teile Wasser lösen bei  $0^\circ$  etwa 5 Teile, bei  $20^\circ$  ungefähr 13 Teile und bei  $100^\circ$  gegen 102 Teile des dichromsauren Kaliums auf. Seine wässrigen Lösungen reagieren sauer, besitzen metallisch bitteren Geschmack und wirken stark giftig.

**Erkl. 1388.** Ueber die Umwandlung des dichromsauren Kaliums in normales chromsaures Kalium mittelst kohlensaurer oder kaustischer Alkalien vergl. Antw. auf Frage 274 unter a).

steht auf Zusatz von Kaliumkarbonat- oder Kaliumhydroxydlösung zu einer wässrigen Lösung von Kaliumdichromat entsprechend den Gleichungen:



Beim Eindampfen so gewonnener Lösungen scheidet es sich in gelben wasserfreien Kristallen aus, welche denen des Kaliumsulfats ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) isomorph sind. In Wasser ist es sehr leicht löslich<sup>1)</sup>; durch Säuren, selbst Kohlendioxyd, werden seine Lösungen augenblicklich orange gefärbt unter Bildung von Kaliumdichromat gemäss der Gleichung<sup>2)</sup>:



b). Das **dichromsaure Kalium**<sup>3)</sup> oder Kaliumdichromat =  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  besitzt die grösste Wichtigkeit unter den Chromverbindungen, da dasselbe als Ausgangsmaterial bei der Gewinnung aller anderen Chromverbindungen, zumal bei der Verarbeitung des natürlichen Chromeisensteins, dient. Seine Darstellung<sup>4)</sup> ist aus Erkl. 1355 ersichtlich.

Dasselbe bildet sehr schön ausgebildete, wasserfreie, gelbrote, trikline Tafeln oder Prismen vom spezifischen Gewicht 2,7. Es löst sich besonders in heissem Wasser<sup>5)</sup> mit orangegelber Farbe und ist auch in Alkohol löslich. In Lösung wird es mittelst kohlensaurer oder kaustischer Alkalien in gelbes neutrales Chromat<sup>6)</sup> verwandelt und von verdünnten Säuren, z. B. Salz-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1383.

<sup>2)</sup> „ „ 1384.

<sup>3)</sup> „ „ 1385.

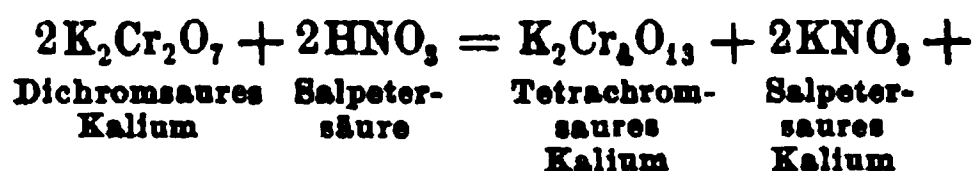
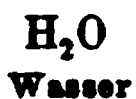
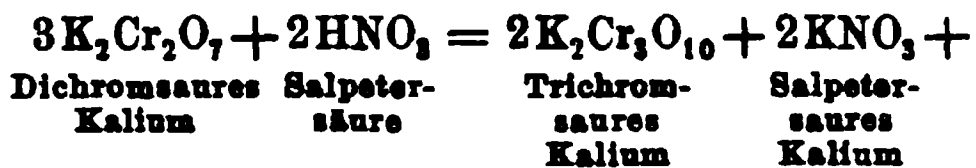
<sup>4)</sup> „ „ 1386.

<sup>5)</sup> „ „ 1387.

<sup>6)</sup> „ „ 1388.



**Erkl. 1389.** Die Bildung von Kaliumtri- bzw. -tetrachromat beim vorsichtigen Vermischen wässriger Kaliumbichromatlösungen mit verdünnten Säuren, z. B. Salpetersäure, entspricht den Gleichungen:

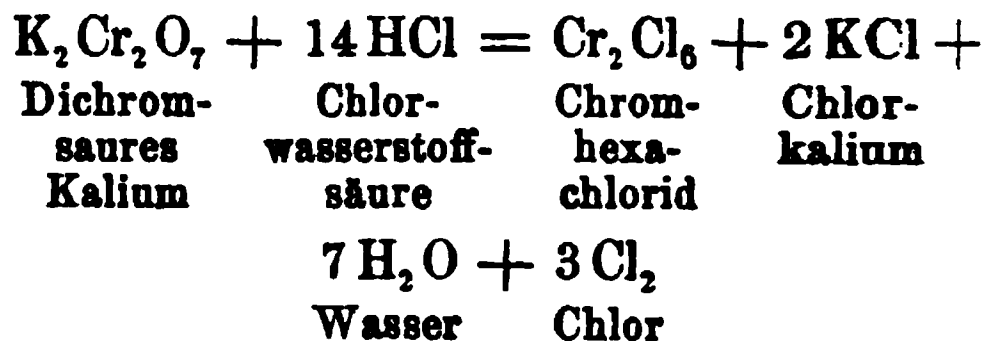


Ueber die Salze der Tri- und Tetrachromsäure vgl. Erkl. 1379.

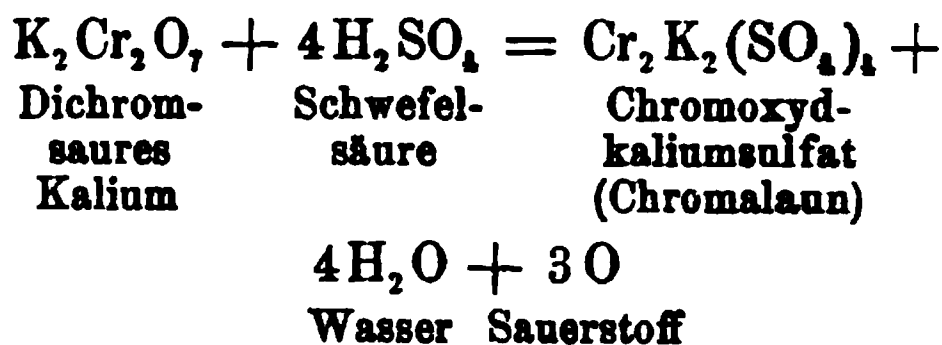
**Erkl. 1390.** Ueber die Gewinnung von Chlor aus Kaliumdichromat und Salzsäure vgl. Bd. I Antw. auf Frage 328 und Experim. 170.

**Erkl. 1391.** Ueber die Anwendung des dichromsauren Kaliums zur Entwicklung von Sauerstoff durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure vgl. Bd. I Antw. auf Frage 36 und Experim. 11.

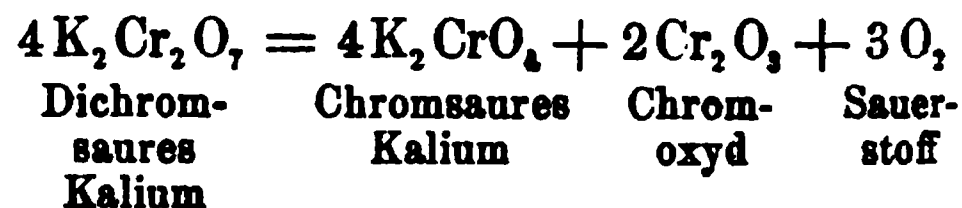
oder Salpetersäure, wird es unter Bildung tiefroter glänzender Tri- oder Tetrachromate<sup>1)</sup> zersetzt. Das trockene Produkt verhält sich gegen Säuren verschieden; von Chlorwasserstoffsäure wird es gemäss der Gleichung:



unter Chlorentwicklung<sup>2)</sup> in Chromhexachlorid übergeführt und beim Erwärmen mit reiner Schwefelsäure entsteht unter Freiwerden von Sauerstoff<sup>3)</sup> Chromoxydkaliumsulfat (Chromalaun), wie es der Gleichung entspricht:



Beim Erhitzen schmilzt das trockene Salz unverändert schon unterhalb Rotglut und geht bei beginnender Weissglut gemäss der Gleichung:



unter Sauerstoffentwicklung in ein Gemisch von neutralem Kaliumchromat und Chromsesquioxyd über.

Das dichromsaure Kalium dient zur Darstellung aller anderen Chromverbindungen, ferner hauptsächlich zur Sauerstoff- und Chlorentwicklung, bei gewissen Färberei- und Druckereiprozessen als Oxydationsmittel, zur Herstellung bestimmter Zündmassen u. s. w.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1389.

<sup>2)</sup> „ „ 1390.

<sup>3)</sup> „ „ 1391.



**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

Bemerkt sei hier nur:

- 1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.
- 2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.
- 3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.
- 4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem Abonnementspreise von 25 Pfg. pro Heft.
- 5). Die Reihenfolge der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.
- 6). Das Werk enthält Alles, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.
- 7). Das Werk ist ein praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch für Lehrer und Examinatoren, das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch für Fachleute und Techniker jeder Art.
- 8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

---

 Das vollständige

## **Inhaltsverzeichnis**

### **der bis jetzt erschienenen Hefte**

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

---

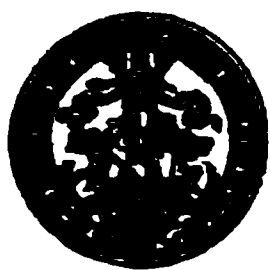
Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.



1042. Heft.

Preis  
des Heftes  
**85 Pf.**

**Chemie**  
und chemische Technologie.  
Zweiter Band.  
Forts. v. Heft 1037. — Seite 433—448.



**Vollständig gelöste**



# Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —  
mit  
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten  
erläutert durch

**viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,**  
aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für  
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.  
zum einzig richtigen und erfolgreichen  
Studium, zur Forthilfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung  
der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von  
**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse  
in Frankfurt a. M.  
unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

## Chemie und chem. Technologie

Zweiter Band.

Nach System Kleyer bearbeitet von W. Steffen, Chemiker.

Fortsetzung von Heft 1037 — Seite 433—448.

### Inhalt:

Ueber das Uran. — Ueber die Darstellung, Eigenschaften und Verbindungen des Urans. — Ueber das Kobalt.  
— Ueber die Darstellung, Eigenschaften und Verbindungen des Kobalts. — Ueber das Nickel. — Ueber die  
Darstellung und Eigenschaften des metallischen Nickels. — Ueber die Verbindungen des Nickels.

Stuttgart 1891.

Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann  
durch jede Buchhandlung bezogen werden.

**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

# PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25 S. pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Theile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen etc.

Die Schüler, Studirenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkheit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Theils der mathematischen Disciplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit übrig bleibt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehalten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapital lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

**Stuttgart.**

**Die Verlagshandlung.**

## IV. Ueber das Uran.

Symbol = U. Atomgewicht = 240. Vierwertig.

### Ueber die Darstellung und Eigenschaften des Urans.

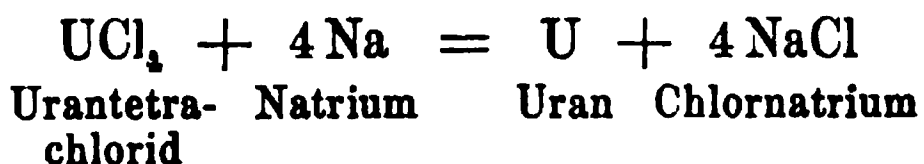
**Frage 275.** Wie lässt sich metallisches Uran darstellen und welche Eigenschaften sind für dasselbe charakteristisch?

**Erkl. 1392.** Das Uran findet sich in der Natur nicht besonders häufig. Es bildet hauptsächlich einen wesentlichen Bestandteil des Minerals Uranpecherz, welches in reiner Form die Zusammensetzung:  $U_3O_8$  besitzt.

Es wurde im Jahre 1789 von *Klaproth* in dem erstgenannten Mineral, dem Uranpecherz, aufgefunden und im Hinblick auf die kurz vorher erfolgte Entdeckung des Planeten Uranus (durch *Herschel*) als Uran bezeichnet.

**Erkl. 1393.** Bei der Darstellung der Uranverbindungen benutzt man fast ausschliesslich das Uranpecherz (nach älterer Bezeichnung: Pechblende). In pulverisiertem Zustande wird dasselbe mit Salpetersäure schwach erwärmt, die so entstandene Lösung wird, nachdem ungelöst bleibende Beimengungen (Siliciumdioxid) durch Filtration entfernt sind, mit Wasser zunächst verdünnt und darauf mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Hierdurch werden die in dem rohen Mineral stets enthaltenen Spuren von Kupfer und Blei in Form ihrer unlöslichen Sulfide abgeschieden. Die von letzteren abfilterte Lösung wird zur Trockne verdampft, um das als Ferrinitrat [salpetersaures Eisenoxyd =  $Fe_2(NO_3)_6$ ] gelöste Eisen in unlösliches basisches Nitrat überzuführen, welches bei der Behandlung des Eindampfungsrückstandes mit heissem Wasser zurückbleibt und durch Filtration entfernt wird. Die nunmehr auch eisenfreie Lösung von Uranyl nitrat =  $UO_2(NO_3)_2$  hinterlässt nach hinreichendem Eindampfen das salpetersaure Uranyl in reiner kristallisierter Form. Dieses Salz liefert beim Erhitzen Uranyl-oxyd =  $UO_3$ , aus welchem durch Glühen mit Kohle im Chlorstrom Urantetrachlorid =  $UCl_4$  entsteht, welches schliesslich beim Schmelzen mit Natrium zu metallischem Uran reduziert wird.

**Antwort.** Das metallische Uran<sup>1)</sup> ist durch sehr starkes Glühen von Urantetrachlorid ( $UCl_4$ ) mit Natrium unter Zusatz von Chlorkalium dargestellt worden. Hierbei bildet es sich im Sinne der Gleichung:



Diese Reduktion findet erst bei Rotglut statt unter Abscheidung von pulverförmigem Uran, welches bei gesteigerter Temperatur (Weissglut) zu einem Regulus zusammenschmilzt.

Das metallische Uran besitzt in kompakten Stücken stahlgraue bis silberweisse Farbe und das spezifische Gewicht 18,7. In pulverförmigem Zustande ist es dagegen schwarz gefärbt und leichter oxydierbar (gegen 200° unter Entzündung) als das kompakte Metall, welches sich selbst bei Rotglut nur wenig oxydiert. In verdünnten Säuren löst sich das Uran unter Entwicklung von Wasserstoff leicht auf. Ausser mit Sauerstoff vermag es sich auch mit den Halogenen und mit Schwefel bei höherer Temperatur zu vereinigen.

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1392 und 1393.

## 112). Ueber die Verbindungen des Urans.

**Frage 276.** Was ist im allgemeinen über die Uranverbindungen anzuführen?

**Erkl. 1394.** Es ist zu erwähnen, dass das Uran in gewissen anderen Verbindungen auch fünf- und achtwertig aufzutreten vermag, wie in dem Uranpentachlorid =  $UCl_5$ , und als acht-

**Antwort.** Das Uran vermag hauptsächlich zwei Reihen von Verbindungen<sup>1)</sup> zu liefern:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1394.

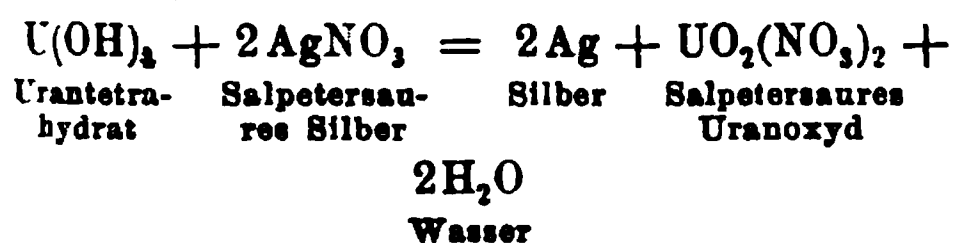




Da die so erzielte Farbe beim Erkalten an Tiefe zunimmt, während die bei der gleichen Reaktion mit Eisenoxydul erzeugte ebenfalls grüne Färbung nach dem Abkühlen schwächer wird, so lassen sich Eisen und Uran in der Reduktionsflamme mittelst der Phosphorsalzperle leicht unterscheiden. Die gleiche Färbung ist für sämtliche Uranverbindungen in der Reduktionsflamme erhitzt charakteristisch. Dieselben färben in der Oxydationsflamme erhitzt die Phosphorsalzperle heiss gelb, kalt gelblichgrün.

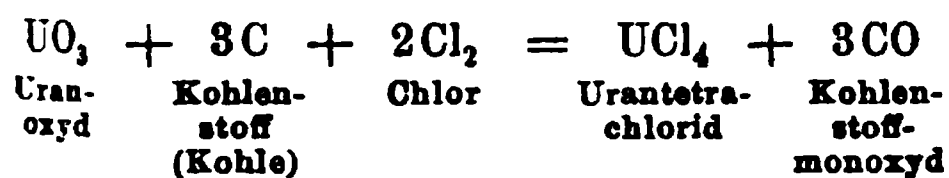
**Erkl. 1397.** Die Uranoxydul- oder Urano-  
salze besitzen in fester Form und in ihren  
Lösungen grüne Farbe. Sie sind sehr unbe-  
ständig und werden durch Oxydationsmittel,  
bereits durch den Sauerstoff der Luft, in die  
entsprechenden Oxydverbindungen übergeführt.

Auch das Urantetrahydrat =  $U(OH)_4$  ver-  
mag sich äusserst leicht zu oxydieren und aus  
diesem Grunde als starkes Reduktionsmittel zu  
wirken; so reduziert dasselbe z. B. Lösungen  
von salpetersaurem Silber fast momentan unter  
Abscheidung von metallischem Silber, während  
es in Uranyl nitrat übergeht entsprechend der  
Gleichung:



In gleicher Weise wirken auch die Uranoxydul-  
salze reduzierend auf Lösungen von Silbernitrat.

**Erkl. 1398.** Das Urantetrachlorid =  $UCl_4$   
lässt sich auch durch Glühen eines innigen Ge-  
menges von Uranoxyd ( $UO_2$ ) mit Kohle im Chlor-  
strom darstellen. Seine Bildung erfolgt hier-  
bei im Sinne der Gleichung:

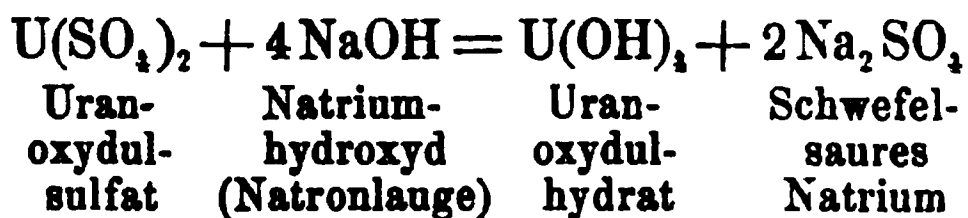


Zu beachten ist, dass neben dem Tetrachlorid  
stets das oben erwähnte Uranpentachlorid ent-  
steht, da ersteres die Fähigkeit besitzt, noch  
Chlor aufzunehmen, besonders bei nicht zu hoher  
Temperatur. Das Uranpentachlorid =  $UCl_5$   
bildet im auffallenden Lichte metallgrüne, im  
durchfallenden rubinrot erscheinende Nadeln,  
verwandelt sich aber beim Erhitzen, von 120° be-  
ginnend, unter Chlorabgabe in Urantetrachlorid.

**Erkl. 1399.** Das Urantetrabromid =  $UBr_4$   
ist auf analoge Weise wie das Tetrachlorid er-  
halten und bildet eine braune, äusserst leicht  
zerfliessliche Kristallmasse. Verbindungen von  
Uran mit Jod sind nicht bekannt.

Sauerstoffhaltige Verbindungen des Urans mit  
Halogenen, wie Uranchlorat =  $U(ClO_3)_4$ , sind  
durch doppelte Umsetzung zu erhalten, jedoch  
nicht näher untersucht und ohne praktische  
Bedeutung.

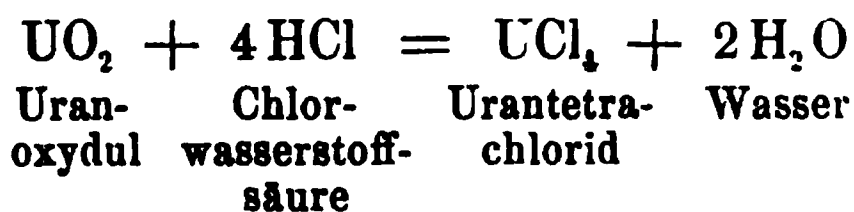
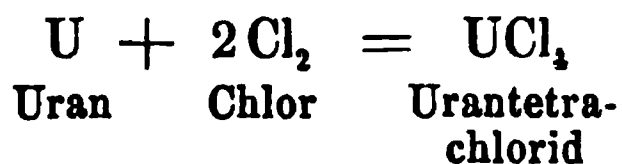
z. B. die wässrige Auflösung von Uran-  
oxydulsulfat in der Weise, dass sich ent-  
sprechend der Gleichung:



neben löslichem schwefelsaurem Natrium  
unlösliches Uranohydrat bildet.

Dasselbe scheidet sich als hellgrüner  
voluminöser Niederschlag aus, welcher  
sich an der Luft schnell bräunt und in  
getrocknetem Zustande schwarze Farbe  
besitzt. Von verdünnten Säuren wird  
es leicht gelöst unter Bildung der be-  
treffenden Uranoxydulsalze.

3). Das Urantetrachlorid <sup>1)</sup> oder Urano-  
chlorid =  $UCl_4$ , welches entweder durch  
Erhitzen von metallischem Uran im Chlor-  
gas oder durch Erwärmen von Uran-  
oxydul im Chlorwasserstoffstrom gemäss  
den zwei Gleichungen:



erhalten <sup>2)</sup> wird, bildet schwarzgrüne,  
glänzende reguläre Oktaeder, welche sich  
in Form roter Dämpfe (unter Luftab-  
schluss unzersetzt) sublimieren lassen,  
an der Luft schnell zerfliessen und in  
Wasser sich mit zischendem Geräusche  
zunächst lösen, aber schnell, besonders  
beim Erwärmen, in unlösliches und daher  
sich abscheidendes Uranoxydulhydrat <sup>3)</sup>  
übergehen.

4). Das Uranoxydulsulfat oder schwe-  
felsaure Uranoxydul <sup>4)</sup> =  $U(SO_4)_2$  lässt  
sich entweder durch Auflösen von Uran-  
oxydul in konzentrierter Schwefelsäure  
oder von Uranoxydulhydrat in verdünnter  
Schwefelsäure gewinnen, wobei es im Sinne  
der folgenden Gleichungen entsteht:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1397.

<sup>2)</sup> „ „ 1398.

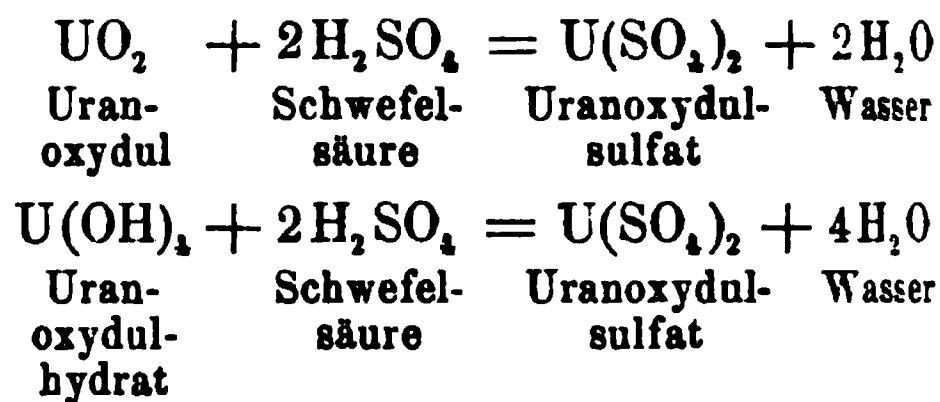
<sup>3)</sup> „ „ 1399.

<sup>4)</sup> „ die Erkl. 1400 und 1401.

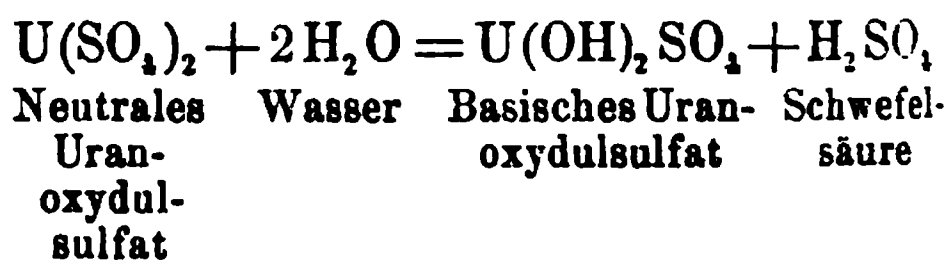
**Erkl. 1400.** Salpetersaure und kohlensaure Salze des Uranoxyduls sind nicht näher untersucht.

**Erkl. 1401.** Nur eine Uranschwefelverbindung ist bekannt, das dem Uranoxydul entsprechende Urandisulfid =  $US_2$ . Dasselbe entsteht unter anderem beim Ueberleiten von Schwefeldampf über erhitztes Uran als dunkelbraune kristallinische Masse, ist in verdünnten Säuren schwer, in konzentrierten unter Schwefelwasserstoffentwicklung leicht löslich. An feuchter Luft oxydiert es sich allmählich zu basisch schwefelsaurem Uranoxyd. Weit beständiger ist das Uranoxysulfid =  $UO_2S$ , welches, wie in Erkl. 1406 angegeben, durch Ammoniumsulfid aus Uranylsalzlösungen abgeschieden wird.

**Erkl. 1402.** Die Doppelsulfate des Urans entstehen beim einfachen Mischen wässriger Lösungen von Uransulfat mit dem entsprechenden Alkalisulfat. Dieselben scheiden sich bei hinreichender Konzentration in kristallinischer Form aus und sind dunkelgrün gefärbt. Dem Uranokaliumsulfat kommt die Formel:  $U(SO_4)_2 + K_2SO_4 + H_2O$  zu, das Uranoammoniumsulfat besitzt folgende Zusammensetzung:  $U(SO_4)_2 + 2(NH_4)_2SO_4$ .



Aus den so erhaltenen wässrigen schwefelsauren Lösungen scheidet sich das Uranoxydulsulfat auf Zusatz von Alkohol in blaugrauen, rhombischen Prismen von der Zusammensetzung:  $U(SO_4)_2 + 8H_2O$  aus, welche aber nur bei Gegenwart von freier Schwefelsäure beständig sind, von reinem Wasser dagegen in basisches Uranoxydulsulfat =  $U(OH)_2SO_4$  verwandelt werden, dessen Bildung gemäss der nachstehenden Gleichung erfolgt:



Das neutrale Uranosulfat (in schwach schwefelsaurer Lösung) vermag beim Vermischen mit wässrigen Alkalisulfatlösungen kristallinische grüne Doppelsulfate <sup>1)</sup> zu bilden.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1402.

**Frage 278.** Was ist über die Darstellung und Eigenschaften der wichtigeren Uranoxydverbindungen erwähnenswert?

**Erkl. 1403.** Die Uranoxydverbindungen enthalten die Gruppe Uranyl =  $UO_2$ , welche einem zweiwertigen Elemente entspricht. So lässt sich auch das Uranoxyd ( $UO_3$ ) als Oxyd dieser zweiwertigen, Uranyl genannten, Gruppe auffassen, weshalb man ersteres auch als Uranyloxyd gewöhnlich bezeichnet.

**Erkl. 1404.** Das dem Uranyloxyd ( $UO_3$ ) entsprechende Hydrat =  $UO_2(OH)_2$  lässt sich durch Umsetzung zwischen Uranylsalzen und Alkalien in wässriger Lösung nicht darstellen, da dasselbe die Eigenschaften einer Säure besitzt und dementsprechend mit den Alkalien (schwerlösliche und sehr beständige, gelbgefärbte) Salze, sog. Uranate, zu bilden vermag. Diese Salze bezeichnet man gewöhnlich als uransaure

**Antwort.** Von Wichtigkeit sind nur die folgenden Uranoxydverbindungen <sup>1)</sup>:

- a). Uranoxyd oder Uranyloxyd . . . . . =  $UO_3$ ,
- b). Salpetersaures Uranyl . . . . . =  $UO_2(NO_3)_2$ ,
- c). Schwefelsaures Uranyl . . . . . =  $UO_2(SO_4)$ ,
- d). Orthophosphorsaures Uranyl . . . . . =  $UO_2H_2PO_4$ .

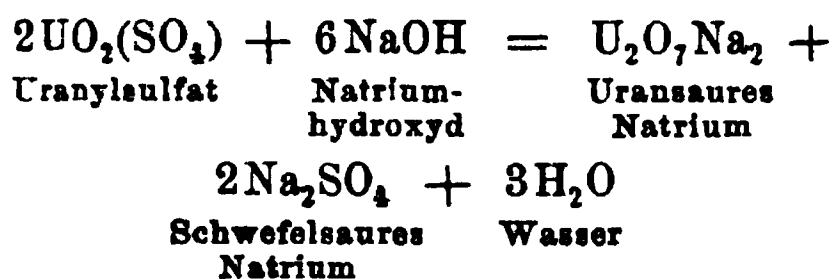
1). Das Uranoxyd, Uranyloxyd <sup>2)</sup> oder Uranyloxyd =  $UO_3$  lässt sich am einfachsten durch mässiges Erhitzen von salpetersaurem Uranyl darstellen, indem

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1403.

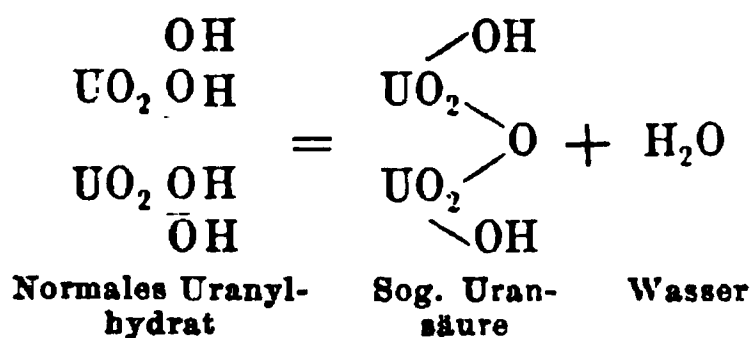
<sup>2)</sup> „ „ 1404.

Salze; sie haben die folgende allgemeine Zusammensetzung:  $U_2O_7m_2$ , in welcher Formel m irgend ein einwertiges Alkalimetall bedeutet.

Vermischt man z. B. Uranylsulfat in wässriger Lösung mit Natronlauge, so erfolgt Umsetzung im Sinne der folgenden Gleichung:



Es bildet sich gelbgefärbtes uransaurer Natrium oder Natriumuranat =  $U_2O_7Na_2$ , welches sich von dem nicht isolierten Hydrat =  $U_2O_7H_2$  ableitet. Letzteres kann man sich aus dem unten erwähnten normalen Hydrat =  $UO_2(OH)_2$  in der Weise entstanden denken, dass zwei Moleküle des ersteren unter Austritt von 1 Molekül Wasser zusammengetreten sind entsprechend dem Schema:



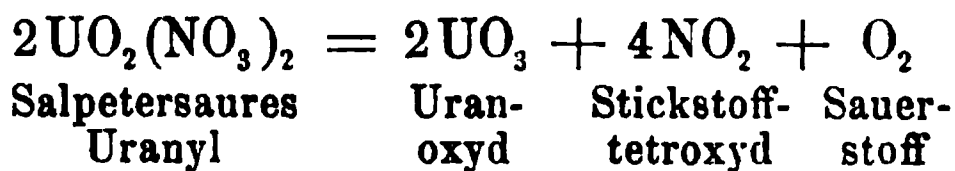
Ausser dem Natriumuranat =  $U_2O_7Na_2$  ist auch das Kaliumuranat =  $U_2O_7K_2$ , Ammonuranat =  $U_2O_7(NH_4)_2$  und von zweiwertigen Elementen das Baryumuranat =  $U_2O_7Ba$  und Bleiuranat =  $U_2O_7Pb$  bekannt. Derartige Uranate benützt man in der Glas- und Porzellanfabrikation zur Erzeugung grünlichgelber Gläser bzw. gelber Glasuren. Das Natriumuranat =  $U_2O_7Na_2$  bildet das Urangelb des Handels.

**Erkl. 1405.** Das normale Uranylhydrat =  $UO_2(OH)_2$  ist auch aus dem Uranylnitrat =  $UO_2(NO_3)_2$  durch Erhitzen und darauffolgendes Kochen mit Wasser dargestellt worden. Das salpetersaure Salz verwandelt sich, wenn man dasselbe in einem bedeckten Gefässe vorsichtig so lange erhitzt, als noch Salpetersäuredämpfe entweichen, hierbei in ein basisches Uranylnitrat, welches beim Kochen mit Wasser in das normale Uranylhydrat =  $UO_2(OH)_2$  übergeführt wird. Dieses besitzt gelbe Farbe, löst sich in Alkalien zu den sog. Uranaten, in Säuren zu Uranylsalzen.

**Erkl. 1406.** Die Uranylsalze, welche sämtlich gelb gefärbt sind, besitzen schwach saure Reaktion und herben Geschmack. Für dieselben, z. B. das salpetersaure Uranyl =  $UO_2(NO_3)_2$ , sind die nachberannten allgemeinen Reaktionen charakteristisch.

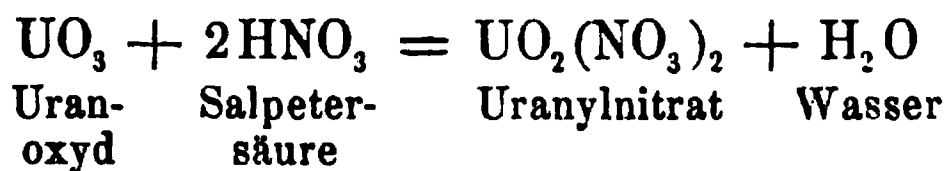
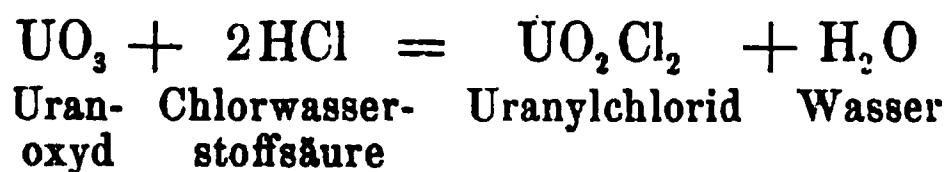
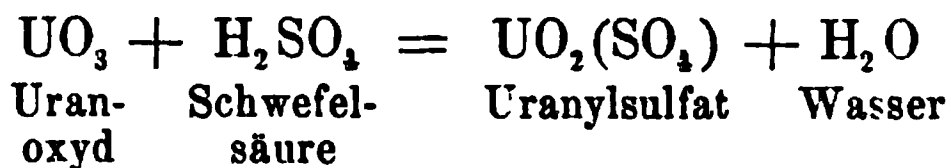
a). Von den Alkalien, Natronlauge u. s. w., wird das salpetersaure Uranyl entsprechend der Gleichung:

dieses bereits gegen  $250^\circ$  gemäss der Gleichung:

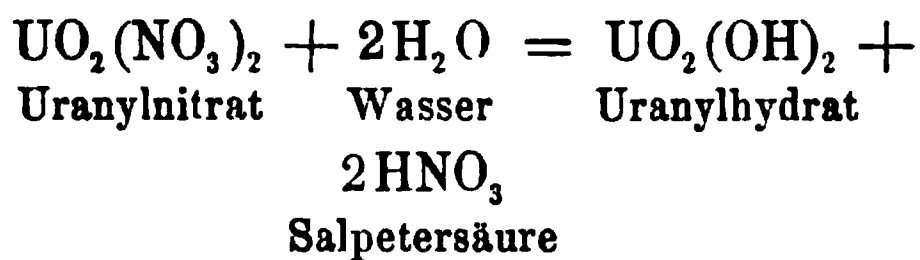


in Uranoxyd unter Freiwerden von Stickstofftetroxyd und Sauerstoff zersetzt wird.

Es bildet ein rötlichgelbes Pulver, welches sich in verdünnter Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure entsprechend den Gleichungen:

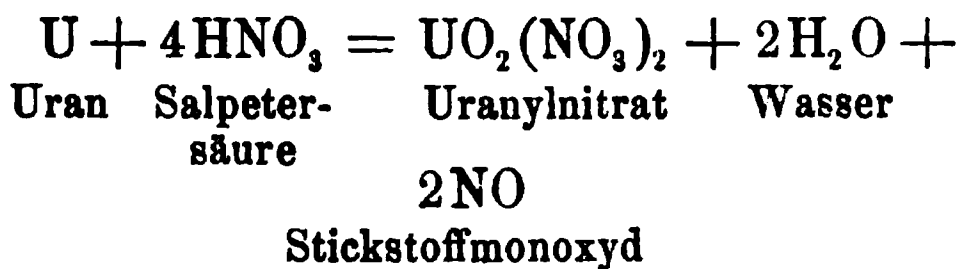


als Uranylsulfat, Uranylchlorid bzw. Uranylnitrat auflöst. Von heisser Salpetersäure wird es in Uranylhydrat =  $UO_2(OH)_2$  übergeführt, indem das zunächst entstehende Uranylnitrat gemäss der Gleichung:



unter Mitwirkung von Wasser in Uranylhydrat<sup>1)</sup> übergeht, neben welchem Salpetersäure entsteht.

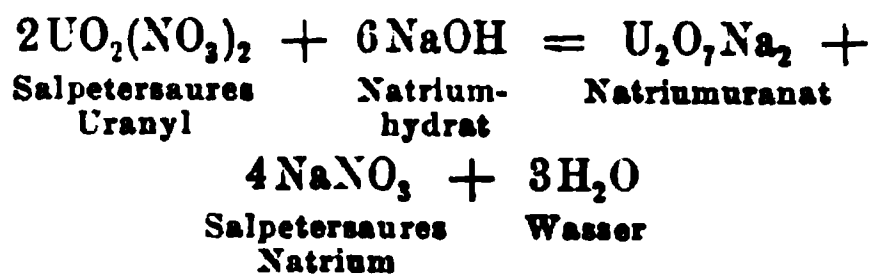
2). Das salpetersaure Uranyl<sup>2)</sup> oder Uranylnitrat =  $UO_2(NO_3)_2$  entsteht, wenn metallisches Uran oder die Uranoxye in warmer Salpetersäure gelöst werden, indem ersteres bei der Behandlung mit warmer Salpetersäure entsprechend der Gleichung:



in salpetersaures Uranyl übergeht, wäh-

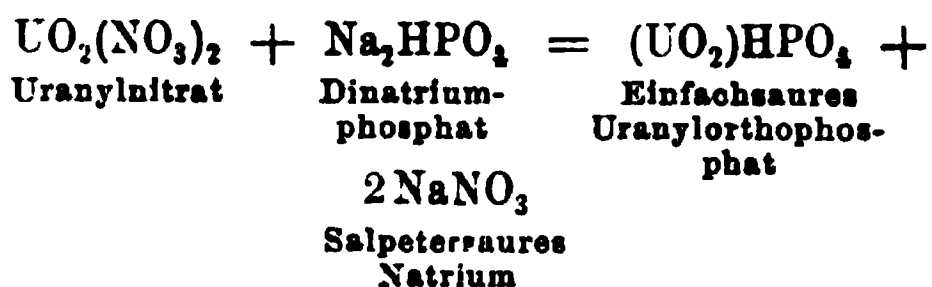
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1405.

<sup>2)</sup> „ „ 1406.



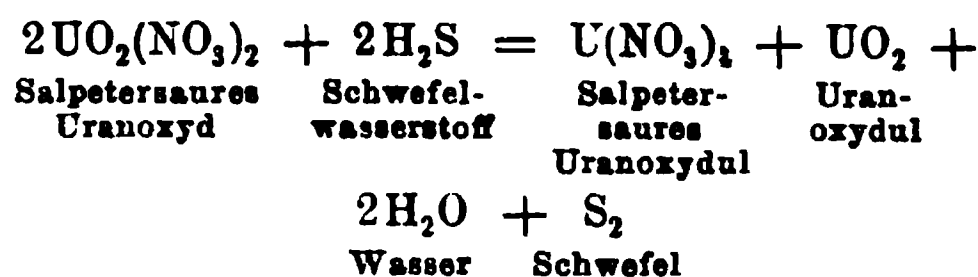
unter Abscheidung von gelbem, schwerlöslichem, im Ueberschuss des angewandten Fällungsmittels unlöslichem Natriumuranat<sup>1)</sup> zersetzt.

b). Dinatriumphosphat<sup>2)</sup> scheidet aus nicht zu stark sauren Lösungen der Uranylsalze gemäss der Gleichung:



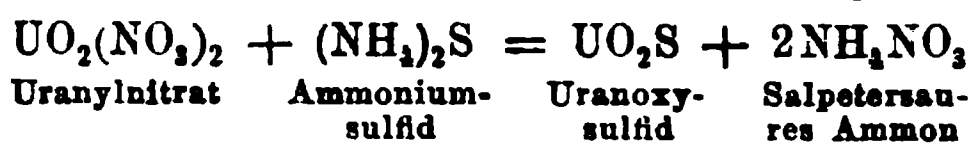
schwer lösliches gelbes einfachsaures Uranylorthophosphat aus.

c). Schwefelwasserstoffgas bedingt Grünfärbung, indem die Oxyde zu Oxydulsalzen entsprechend der Gleichung:

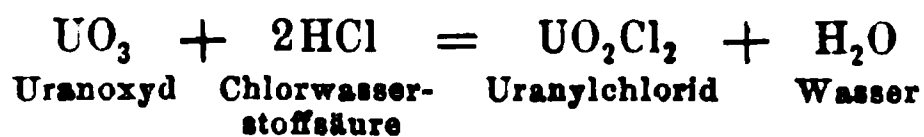


unter Abscheidung von Uranoxydul und Schwefel reduziert werden.

d). Schwefelammonium erzeugt sich langsam absetzendes braunschwarzes Uranoxysulfid =  $\text{UO}_2\text{S}$  gemäss der folgenden Gleichung:



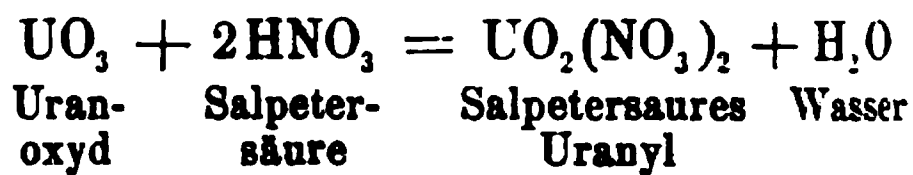
**Erkl. 1407.** Das dem Uranoxyd ( $\text{UO}_3$ ) entsprechende Chlorid ( $\text{UCl}_6$ ) ist nicht bekannt. Dagegen existiert das Uranylchlorid =  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ , welches beim Auflösen der Oxyde in verdünnter Chlorwasserstoffsäure entsteht:



Beim Eindampfen der so erhaltenen wässrigen Lösungen scheidet es sich in kristallisierter Form und von der Zusammensetzung:  $\text{UO}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  aus. Dieses Chlorid vermag mit Alkalichloriden gut kristallisierende Doppelsalze zu bilden, wie z. B. Uranylkaliumchlorid =  $(\text{UO}_2)\text{KCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$  u. s. w.

**Erkl. 1408.** Uranylkarbonate sind nicht bekannt. Kohlensäure Alkalien erzeugen in den Lösungen der Uranoxydsalze zwei Niederschläge; dieselben sind indessen basischer Zusammen-

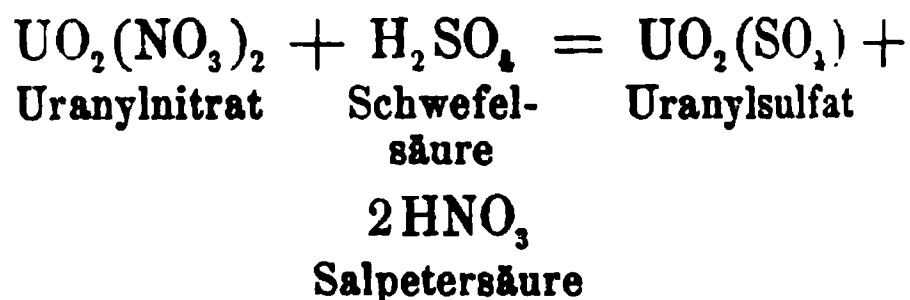
rend von den Oxyden z. B. das Uranoxyd ( $\text{UO}_3$ ) bei der gleichen Reaktion gemäss der Gleichung:



in Uranyl nitrat verwandelt wird.

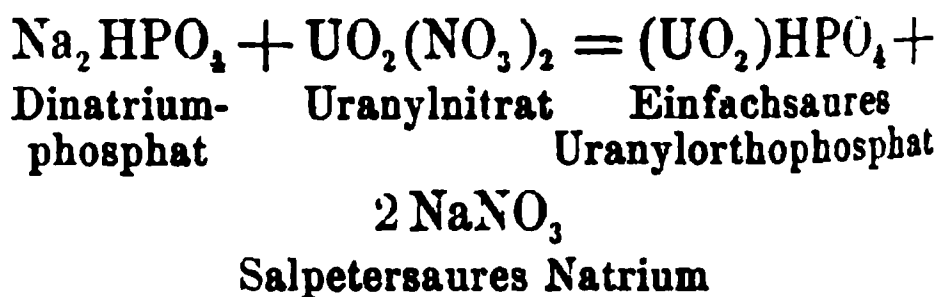
Dasselbe scheidet sich aus stark konzentrierten wässrigen Lösungen in grossen grünlichgelben prismatischen Kristallen von der Zusammensetzung:  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  aus, ist in Wasser, sowie Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erwärmen schmilzt es zunächst im Kristallwasser und zerfällt bereits gegen  $100^\circ$  unter Freiwerden von Salpetersäure.

3). Das schwefelsaure Uranyl oder Uranylsulfat =  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)$  wird am einfachsten durch Zusatz von Schwefelsäure zu der wässrigen Lösung des Uranyl nitrats gewonnen, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:



Nach hinreichendem Konzentrieren einer solchen Lösung scheidet es sich in zitronengelben Kristallen von der Formel:  $\text{UO}_2(\text{SO}_4) + 3\text{H}_2\text{O}$  ab. Dieselben sind in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich<sup>1)</sup>.

4). Das einfachsaure Uranylorthophosphat<sup>2)</sup> =  $(\text{UO}_2)\text{HPO}_4$  bildet sich unter anderem bei der doppelten Umsetzung zwischen Dinatriumphosphat und Uranyl nitrat in wässriger Lösung gemäss der Gleichung:



Hierbei scheidet sich dasselbe als gelbe amorphe Masse von der Zusammensetzung:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1404.

<sup>2)</sup> „ „ 1410.

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1407 u. 1408.

<sup>2)</sup> „ „ „ 1409 u. 1410.

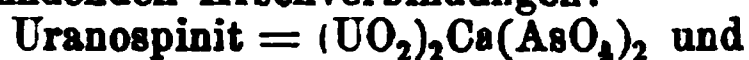
setzung. Im überschüssigen Fällungsmittel lösen sie sich besonders in der Wärme unter Bildung von kristallisierbaren Doppelsalzen, z. B. Uranylkaliumkarbonat =  $\text{UO}_2\text{K}_4(\text{CO}_3)_3$  u. s. w.

**Erkl. 1409.** Wegen der Unlöslichkeit des einfachsauren Uranylorthophosphats in Wasser werden Uranylsalze häufig zur Bestimmung der Phosphorsäure besonders in der Massanalyse benutzt.

**Erkl. 1410.** Von dem einfachsauren Uranylorthophosphat =  $\text{UO}_2\text{HPO}_4$  leiten sich verschiedene natürlich vorkommende Mineralien ab, wie



Denselben entsprechen die gleichfalls sich natürlich findenden Arsenverbindungen:



Sie sämtlich kristallisieren mit 8 Molekullen Wasser <sup>1)</sup>.

**Erkl. 1411.** Uranylsilikate sind nicht isoliert. Sie entstehen, wenn Uranoxyd oder die uransauren Saze den Glasflüssen zugesetzt werden und bedingen eine prächtig zeisiggelbe fluorescierende Färbung desselben.

**Erkl. 1412.** Das Uran und seine Verbindungen besitzen, wenn man von dem technisch allerdings fabrizierten Urangelb =  $\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$  absieht, nur geringe praktische Bedeutung.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1353.

$(\text{UO}_2)\text{HPO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  aus. Es ist in Wasser fast unlöslich, verliert sein Kristallwasser bei  $120^\circ$  und kann, ohne Zersetzung zu erleiden, auf  $170^\circ$  erhitzt werden. In wässriger Orthophosphorsäurelösung löst es sich auf, indem es entsprechend der Gleichung:



Einfachsaures	Orthophos-	Zweifachsaures
Uranylortho-	phorsäure	Uranylortho-
phosphat		phosphat

in das leicht lösliche zweifachsaure Uranylorthophosphat =  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  verwandelt wird <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1411 und 1412.

## V. Ueber das Kobalt.

Symbol = Co. Atomgewicht = 58,5. Vierwertig.

### Ueber die Darstellung und Eigenschaften des Kobalts.

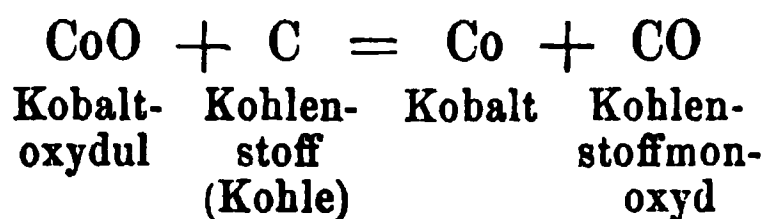
**Frage 279.** Wie wird metallisches Kobalt gewonnen und welche Eigenschaften besitzt dasselbe?

**Erkl. 1413.** In der Natur kommt das Kobalt (wie das ganz ähnliche Element Nickel) in Verbindung mit Schwefel und Arsen vor, hauptsächlich als sog. Speiskobalt =  $\text{CoAs}_2$ , besonders im Königreich Sachsen, oder als Glanzkobalt =  $\text{CoAs}_2 + \text{CoS}_2$ , vorwiegend in Skandinavien. Geringe Mengen beider Metalle finden sich ferner in den Meteoriten.

Obige Erze haben wegen ihres stark metallglänzenden Aussehens schon frühe die Aufmerksamkeit der Bergleute erregt, welche in dem Glauben, zu einem brauchbaren Metall zu gelangen, wiederholt die Verarbeitung jener Erze unternahmen, ohne ihren Zweck zu erreichen. Es entstand daher allmählich unter den Berg-

**Antwort.** Das metallische Kobalt <sup>1)</sup> wird aus dem Kobaltoxydul =  $\text{CoO}$  gewonnen:

1). durch Glühen mit Kohlenstoff (Kohle), wobei es entsprechend der Gleichung:



unter Entweichen von Kohlenstoffmonoxyd zurückbleibt;

2). durch Erhitzen im Wasserstoffstrom, wodurch das Oxydul unter Bildung

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1413.

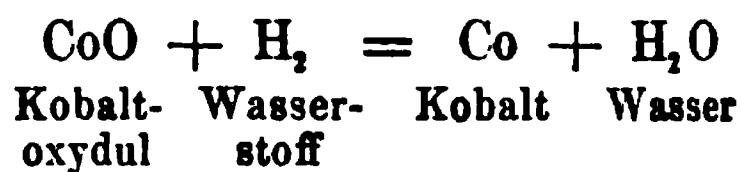


euten der Glaube, dass jene Erze durch böse Geister (Berggeister = Kobolde oder Nickel) ins Gebirge gebracht wären, um sie irre zu führen. Das gleiche gilt für die Erze des jetzt Nickel genannten, dem Kobalt äusserst ähnlichen Elements. Beide Bezeichnungen: Kobalt und Nickel entsprachen jenen volkstümlichen Namen für die Bergunholde. Erst in späterer Zeit lernte man die Verwendung beider Erze und damit ihren technischen Wert kennen.

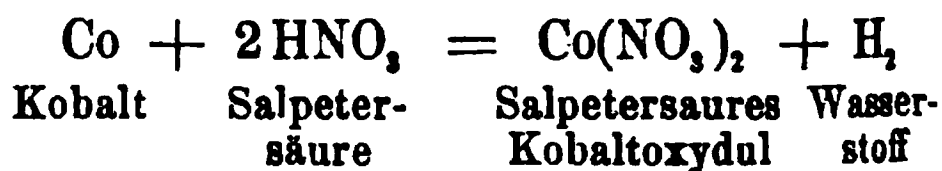
Die Bearbeitung der Erze selbst, welche meist Trennung des Kobalts und Nickels von einander sowie von anderen als Gangart beigemischten Bestandteilen bezweckt, geschieht durch eine vorläufige Oxydation, „das sog. Rösten“, der rohen Erze, indem auf diese Weise der grösste Teil des Schwefels als Schwefeldioxyd, der des Arsens als Arsentrioxyd entweicht und ein Röstrückstand („Röstgut“) zurückbleibt, welcher hauptsächlich arsensaures Kobalt, Nickel sowie Eisen enthält und als „Safflor“ oder „Zaffer“, zur Gewinnung der sog. Kobaltsmalte, eines Kaliumkobaltsilikats, verwandt wird, bei welchem Prozesse die übrigen Metalle (Nickel, Eisen etc.) in Form eines metallischen, leicht zu beseitigenden Regulus abgeschieden werden (vergl. unten das über Kobaltsmalte Gesagte).

**Erkl. 1414.** Der Chemiker *Brandt* hat 1733 zuerst das Kobalt in unreiner Form dargestellt und erkannt, dass dieses Element die blaue Farbe bedingt, welche bei der Verwendung gewisser Erze zur Herstellung von Smalte auftritt.

von Wasser, welches dampfförmig entweicht, zu Metall reduziert wird:



Das Kobalt<sup>1)</sup> besitzt in metallischem Zustand rötlichweisse Farbe, starken Glanz, grosse Zähigkeit und das spezifische Gewicht = 8,9. Dasselbe ist, wenn auch schwer, schmelzbar und schmiedbar; von dem Magnet wird es, aber bedeutend schwächer als Eisen, angezogen. An der Luft lässt es sich unverändert aufbewahren und ist auch in Berührung mit Wasser beständig. Von Säuren wird es gelöst, jedoch von Salz- und Schwefelsäure nur schwer, leichter von Salpetersäure, welche es in lösliches salpetersaures Kobaltoxydul =  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  unter Wasserstoffentwicklung überführt:



Technische Verwendung findet das metallische Kobalt nicht.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1414.

## 114). Ueber die Verbindungen des Kobalts.

**Frage 280.** Was ist über die Kobaltverbindungen im allgemeinen anzuführen?

**Erkl. 1415.** Das Kobaltoxyduloxyd =  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , welches sich keiner der nebenstehenden Verbindungsstufen unterordnen lässt, ist als eine Verbindung von Kobaltoxydul mit Kobaltoxyd zu betrachten ( $\text{Co}_3\text{O}_4 = \text{CoO} + \text{Co}_2\text{O}_3$ ). Dasselbe wird durch Glühen von Kobaltonitrat gewonnen.

**Erkl. 1416.** Eine andere kompliziertere Sauerstoffverbindung =  $\text{Co}_3\text{O}_5$ , bestehend aus:  $2\text{CoO} + \text{Co}_2\text{O}_3$ , ist in den sog. kobaltsauren Salzen enthalten, welche durch Zusammenschmelzen der Kobaltoxyde mit festen Alkalien entstehen und von denen z. B. das Kaliumsalz die Formel:  $\text{K}_2\text{O} + 3\text{Co}_3\text{O}_5$  besitzen soll.

**Antwort.** Das Kobalt bildet hauptsächlich zwei Reihen von Verbindungen:

1). Kobaltoxydul- oder Kobaltverbindungen, welche das zweiwertige Einzelatom = Co enthalten,

2). Kobaltoxyd- oder Kobaltverbindungen, in denen, gleich wie in den Eisenoxydverbindungen, das sechswertige Doppelatom =  $\text{Co}_2$  als vorhanden anzunehmen ist<sup>1)</sup>.

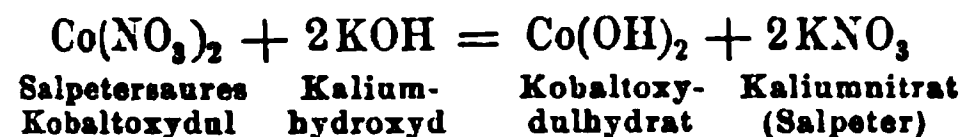
<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1415 und 1416.

**Frage 281.** Welche Kobaltoxydulverbindungen besitzen besonderes Interesse,

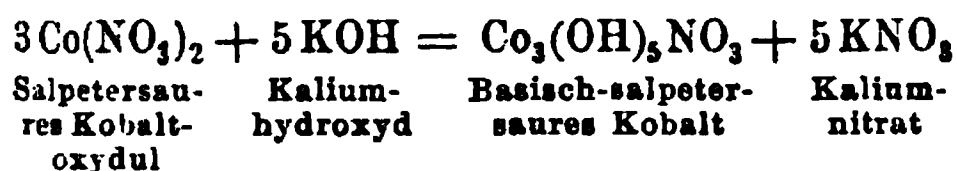


wie werden dieselben dargestellt und durch welche Eigenschaften sind dieselben charakterisiert?

**Erkl. 1417.** Das dem Kobaltoxydul ( $\text{CoO}$ ) entsprechende Kobaltoxydulhydrat  $= \text{Co(OH)}_2$  scheidet sich beim Vermischen heisser Lösungen der Kobaltoxydulsalze und Alkalilaugen, bei gewöhnlicher Temperatur nur unter Anwendung starker Laugen aus:



Auf Zusatz von verdünnter Alkalilauge scheiden sich dagegen charakteristisch gefärbte basische Salze ab entsprechend der Gleichung:



Das Kobaltoxydulhydrat  $= \text{Co(OH)}_2$  bildet ein rosenrotes amorphes Pulver, welches an der Luft unter Sauerstoffaufnahme zersetzt wird, indem es zugleich seine Farbe ändert. In Säuren löst es sich leicht zu den entsprechenden Salzen.

**Erkl. 1418.** Neutrales kohlensaures Kobaltoxydul  $= \text{CoCO}_3$  ist nur auf folgendem Wege darstellbar: Man sättigt eine wässrige Lösung von saurem kohlensaurem Natrium mit Kohlendioxyd und lässt in dieselbe eine Kobaltoxydulsalzlösung einfließen. Der entstehende schwach rote Niederschlag verwandelt sich (gleichfalls nur bei niedriger Temperatur) in Prismen von der Zusammensetzung:  $\text{CoCO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ , welche das sechsfach gewässerte neutrale Karbonat darstellen.

Durch doppelte Umsetzung zwischen Kobaltoxydulsalzen und Alkalikarbonaten in wässriger Lösung entstehen stets Doppelsalze von Kobaltoxydul- und Alkalikarbonat, die in ihrer Zusammensetzung wechseln.

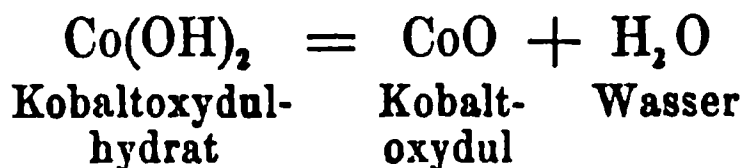
**Erkl. 1419.** Von den Halogenverbindungen des Kobalts sei das Kobaltoxydulchlorid oder Chlorkobalt  $= \text{CoCl}_2$  erwähnt. Aus seinen wässrigen Lösungen, die man am praktischsten beim Erwärmen von Kobaltoxydul mit verdünnter Salzsäure erhält, scheidet es sich nach genügender Konzentration als sechsfach gewässertes Salz  $= \text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  in karminroten Prismen aus, welche in Wasser und Weingeist äusserst leicht löslich sind. Bei mässigem Erhitzen verliert dieses Salz 2 Moleküle Wasser, nimmt pfirsichblutrote Farbe an, bei  $120^\circ$  weitere 2 Moleküle unter Violettfärbung, indem bei letzterer Temperatur zweifach gewässertes Salz zurückbleibt. Charakteristisch ist, dass dieses Salz bei gesteigerter Wärmezufuhr blau wird, ohne seine Zusammensetzung zu ändern, d. h. ohne Wasser abzugeben.

Einen ähnlichen Umschlag erleiden die roten

**Antwort.** Von den Kobaltoxydulverbindungen besitzen besondere Wichtigkeit:

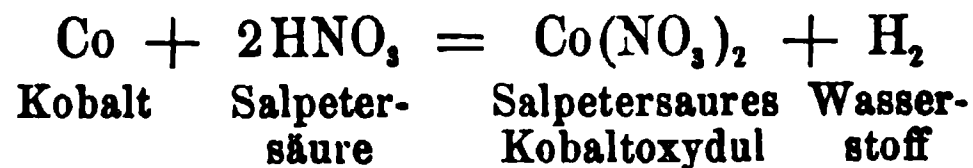
- a). das Kobaltoxydul  $= \text{CoO}$ ,
- b). das salpetersaure Kobaltoxydul  $= \text{Co(NO}_3)_2$ ,
- c). das schwefelsaure Kobaltoxydul  $= \text{CoSO}_4$ ,
- d). das kieselsaure Kobaltoxydul von wechselnder Zusammensetzung, meist zusammen mit anderen Silikaten als Bestandteil der sogen. Smalten.

1). Das Kobaltoxydul oder Kobaltoxyd  $= \text{CoO}$  entsteht unter anderem aus dem Kobaltoxydulhydrat <sup>1)</sup>  $= \text{Co(OH)}_2$  durch Erhitzen unter Luftabschluss, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:



Dasselbe bildet ein grünes Pulver, welches sich in Säuren unter Bildung der betr. Salze leicht auflöst. Von starken alkalischen Laugen wird es in der Wärme gleichfalls gelöst und von schmelzendem Alkali in nicht näher untersuchte sog. kobaltsaure Alkalisalze übergeführt <sup>2)</sup>.

2). Das salpetersaure Kobaltoxydul oder Kobaltonitrat  $= \text{Co(NO}_3)_2$  wird durch Auflösen von metallischem Kobalt in verdünnter Salpetersäure am einfachsten gewonnen. Hierbei entsteht es in Lösung gemäss der Gleichung:



Beim Eindampfen der so erhaltenen tiefroten Lösung scheidet es sich in rotgefärbten monoklinen Tafeln ab, welche wasserhaltig sind und die folgende Zusammensetzung besitzen:  $\text{Co(NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Es ist sehr hygroskopisch, zerfliesst daher an feuchter Luft und wird

<sup>1)</sup> S. ~~Erkl.~~ Erkl. 1417.

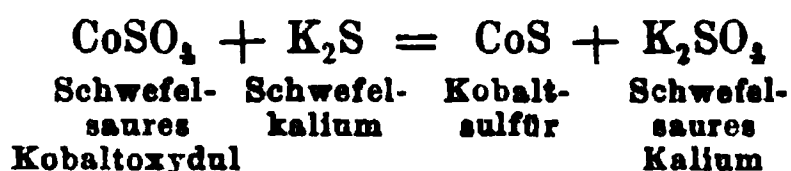
die Erkl. 1418 und 1419.

wässerigen Lösungen des Chlorids sowohl beim Erhitzen als durch Zusatz von starker Chlorwasserstoffsäure.

Auf diesen leichten Farbenwechsel ist auch die Anwendung wässriger Kobaltchloridlösungen als sog. Zauber- oder sympathetische Tinte zurückzuführen, indem mittelst einer solchen Lösung auf Papier geschriebene Zeichen, weil blassrot, kaum sichtbar sind und erst durch Erwärmen, wobei dieselben blaue Farbe annehmen, deutlich lesbar werden.

**Erkl. 1420.** Ueber die Verwendung des Kobaltonitrats zum Nachweis der Aluminiumverbindungen siehe Erkl. 1003.

**Erkl. 1421.** Das Kobaltsulfür =  $\text{CoS}$  scheidet sich auf Zusatz von Schwefelalkalien zu den neutralen Kobaltsalzlösungen, z. B. einer solchen von Kobaltosulfat, entsprechend der Gleichung:

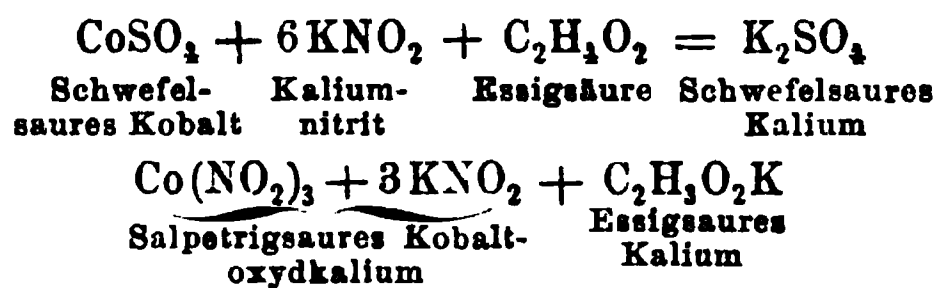


als schwarzer Niederschlag aus, welcher in verdünnten Säuren unlöslich ist.

Diese Reaktion ist für die Kobaltoxydulsalzlösungen sehr charakteristisch. Von sonstigen Umsetzungen der letzteren seien noch erwähnt:

1). Diejenige, welche auf Zusatz von Alkalilauge eintritt und zur Bildung von basischem blauem Salz bzw. zur Abscheidung von unlöslichem rötlichem Kobaltoxydulhydrat führt. Ammoniak erzeugt einen grünen Niederschlag von basischem Salz, das sich im Ueberschuss mit brauner Farbe löst. Die Lösung wird an der Luft allmählich rot.

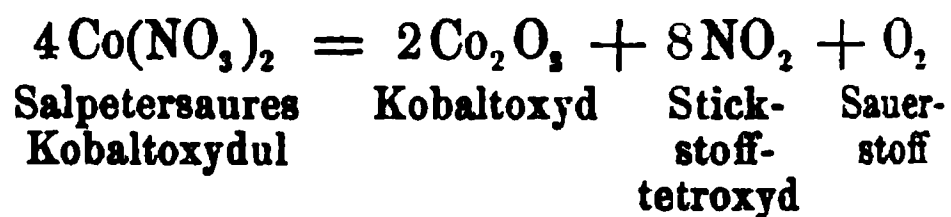
2). Diejenige, welche — nach einiger Zeit — in der mit Essigsäure angesäuerten Lösung der Kobaltoxydulsalze durch salpetersaures Alkali hervorgerufen wird; beide Reagentien wirken im Sinne der folgenden Gleichungen auf einander ein:



Neben essigsaurem Kalium entsteht ein kompliziertes Doppelsalz von Kobaltkaliumnitrit, welches gelbe Farbe besitzt, in Wasser schwer, in Alkohol gar nicht löslich ist, und daher durch Zusatz des letzteren Lösungsmittels leicht vollständig ausgeschieden werden kann, so dass diese Methode zur Kobaltbestimmung sehr geeignet ist.

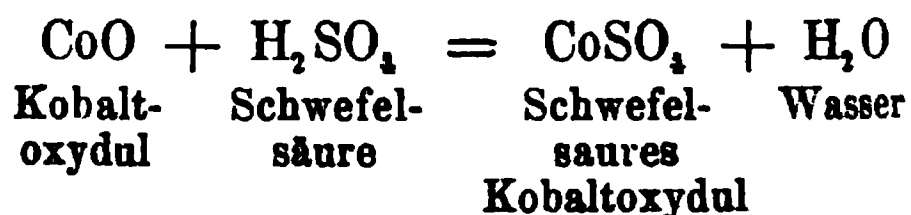
**Erkl. 1022.** Es ist nicht bekannt, welche Zusammensetzung das einen Bestandteil der Smalten bildende kiesel-saure Kobaltoxydul besitzt. Die Smalten selbst wechseln je nach den angewandten Mengen der Bestandteile in ihrer

von Wasser leicht gelöst. Beim Erhitzen verliert es zunächst Wasser, nimmt zugleich violette Farbe an, schmilzt gegen  $100^\circ$  und zersetzt sich bei höherer Temperatur, indem Stickstofftetroxyd und Sauerstoff entweichen, während Kobaltoxyd zurückbleibt:



Lösungen des Kobaltonitrats, welche intensiv rot gefärbt sind, bilden ein in Laboratorien vielfach gebräuchliches Reagens <sup>1)</sup>.

3). Das schwefelsaure Kobaltoxydul <sup>2)</sup> oder Kobaltosulfat =  $\text{CoSO}_4$  entsteht in wässriger Lösung bei der Behandlung des Kobaltoxyduls mit verdünnter Schwefelsäure entsprechend der Gleichung:



Aus seinen konzentrierten Lösungen scheidet es sich bei gewöhnlicher Temperatur in monoklinen Prismen ab, welche die Zusammensetzung:  $\text{CoSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  haben und mit dem Eisenvitriol ( $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ) isomorph sind. Wie letzteres, vermag auch das Kobaltosulfat mit Alkalisulfaten charakteristische Doppelsalze zu bilden. Es ist im Wasser leicht löslich, verliert beim Erhitzen (bis gegen  $100^\circ$ ) 6 Moleküle Wasser, indem das Salz:  $\text{CoSO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CoH}_2\text{SO}_4$  zurückbleibt, welches erst oberhalb  $200^\circ$  in das wasserfreie Sulfat ( $\text{CoSO}_4$ ) übergeht. In wasserfreier Form ist das schwefelsaure Kobaltoxydul — im Gegensatze zum salpetersauren Salz — beständig.

4). Kiesel-saures Kobaltoxydul <sup>3)</sup> bildet in Gemeinschaft mit Kalium- und Natriumsilikat den Hauptbestandteil der sog. Smalten. Diese werden bei der Verarbeitung der kobalt- und nickelhaltigen Erze gewonnen, indem das beim Rösten

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1420.

<sup>2)</sup> „ „ 1421.

<sup>3)</sup> „ „ 1422.

chemischen Zusammensetzung sehr; so bewegt sich z. B. der Gehalt an Kobaltoxydul zwischen 2 und 7%, der an Siliciumdioxyd zwischen 66 und 72%, der Gehalt an Alkali zwischen 2 und 21%. Ausserdem finden sich stets Spuren von Thonerde, Eisenoxydul und Arsensäure darin vor, welche aus den verwandten Erzen herrühren. Die Darstellung der Smalten geschieht in den sog. Blaufarbenwerken.

Vom Ultramarin lässt sich die Smalte leicht unterscheiden. Beim Uebergiessen mit Säuren wird ersteres<sup>1)</sup> unter Schwefelwasserstoffentwicklung entfärbt, letztere bleibt dagegen unverändert.

**Erkl. 1423.** Ueber das Kobaltultramarin oder *Thénardsche Blau* vergl. Erkl. 1008.

**Erkl. 1424.** Unter dem Namen „*Rinmanns Grün*“ oder grüner Zinnober befindet sich ein Produkt im Handel, welches folgendermassen bereitet wird: Lösungen von Kobaltoxydul- und Zinksalzen werden durch Alkalikarbonat gefällt, der aus den Karbonaten beider Metalle bestehende Niederschlag wird getrocknet und gegläht. Hierdurch entsteht eine Verbindung wechselnder Mengen von Zinkoxyd mit Kobaltoxydul, der sog. grüne Zinnober oder das *Rinmannsche Grün*.

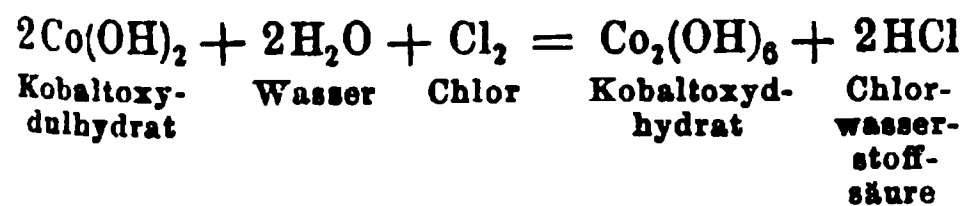
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1071.

**Frage 282.** Was ist über die Kobaltoxydverbindungen hinsichtlich ihrer Gewinnung und ihren Eigenschaften anzuführen?

**Erkl. 1425.** Die Kobaltoxydsalze sind sehr unbeständig und nur als Doppelsalze mit anderen Salzen oder in Verbindung mit Ammoniak sicher bekannt. Von Doppelsalzen des Kobaltoxyds besitzt besonderes Interesse das zum analytischen Nachweise des Kobalts sowie zur Trennung des letzteren vom Nickel dienende Kobaltkaliumnitrit =  $\text{Co}_2(\text{NO}_2)_6 + 6\text{KNO}_2$ , welches bereits in Erkl. 1421 besprochen ist.

**Erkl. 1426.** Die dem Kobaltoxyd entsprechenden Hydroxyde sind nicht eingehender untersucht.

Wenn Wasser, in welchem Kobaltoxydulhydrat suspendiert ist, mit Chlor gesättigt wird, so erhält man einen braunschwarzen Niederschlag, welcher aus Kobaltoxydhydrat oder Kobaltihydroxyd =  $\text{Co}_2(\text{OH})_6$  besteht. Die Bildung desselben entspricht der Gleichung:



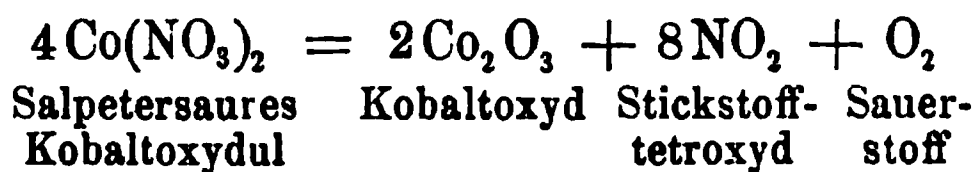
Auch wasserärmere Hydrate sind erhalten, aber nicht näher beschrieben.

der betr. Erze erhaltene „Röstgut“ in einem Glasofen mit Quarz und Pottasche bzw. Soda oder mit einem Gemische beider zusammengeschmolzen wird. Während sich am Boden des Tiegels eine Masse ansammelt, welche Nickel und die übrigen Beimengungen enthält, bildet sich ein geschmolzenes blaues Glas, die sog. Smalte, welche vorsichtig von dem Bodensalz, der sog. Kobaltspeise, ab- und heiss in Wasser gegossen wird, wodurch die Schmelzmasse zersplittert und sich nun leicht pulverisieren lässt. Nach dem sorgfältigsten Schlämmen resultiert die eigentliche Smalte, welche zum Färben von Papier und wegen ihrer Beständigkeit als Wasserfarbe sowie in der Porzellanmalerei vielfache Anwendung findet, wiewohl sie in der letzten Zeit durch das künstliche Ultramarin mehr und mehr verdrängt worden ist<sup>1)</sup>.

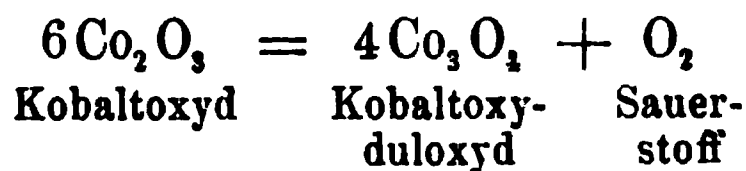
<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1423 und 1424.

**Antwort.** Von den Kobaltoxydverbindungen<sup>1)</sup>, welche im allgemeinen durch grosse Unbeständigkeit gegenüber den Oxydulverbindungen charakterisiert sind, besitzt praktische Bedeutung nur das Kobaltoxyd =  $\text{Co}_2\text{O}_3$ .

Dasselbe<sup>2)</sup> entsteht beim Glühen von salpetersaurem Kobaltoxydul, indem dieses gemäss der Gleichung:



unter Entwicklung von Sauerstoff und Stickstofftetroxyd in Kobaltoxyd =  $\text{Co}_2\text{O}_3$  übergeführt wird. Es bildet ein schwarzes Pulver, welches bei Rotglut in Kobaltoxyduloxyd =  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , bei Weissglut in Kobaltoxydul<sup>3)</sup> übergeht entsprechend den Gleichungen:



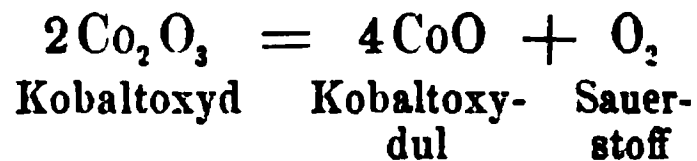
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1425.

<sup>2)</sup> „ „ 1426.

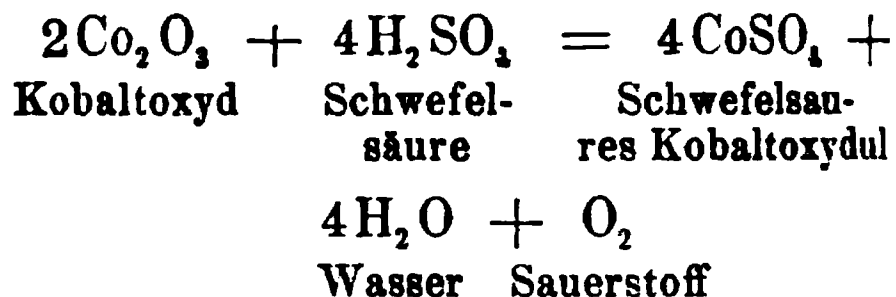
<sup>3)</sup> „ „ 1427.

**Erkl. 1427.** Ueber die Anwendung des Kobaltoxyds zur Entwicklung von Sauerstoff aus Chlorkalklösungen vergl. Erkl. 869.

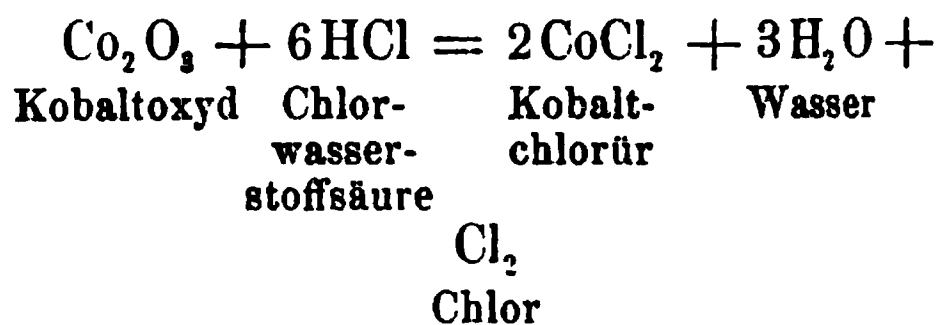
**Erkl. 1428.** Das Kobalt als Oxydverbindung kommt ferner noch in einer Reihe stickstoffhaltiger Verbindungen vor, wie Roseokobaltchlorid =  $\text{Co}_2\text{Cl}_6 \cdot 10\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , Purpureokobaltchlorid =  $\text{Co}_2\text{Cl}_5 \cdot 10\text{NH}_3$  u. s. w. Ersteres bildet sich, wenn eine Lösung von Kobaltchlorid mit Ammoniak versetzt wird, bis das zunächst entstandene Kobaltoxydulhydrat =  $\text{Co}(\text{OH})_2$  sich wieder löst. Beim Stehenlassen geht die anfangs braune Lösung in eine rote über und aus dieser scheidet sich auf Zusatz konzentrierter Salzsäure das Roseokobaltchlorid als roter kristallinischer Niederschlag aus, während beim Kochen das Purpureokobaltchlorid als rotes Pulver ausfällt. Praktische Bedeutung haben diese und ähnliche Verbindungen indessen nicht.



In Schwefelsäure löst es sich zu Oxydulsalz, indem Sauerstoff frei wird gemäss der Gleichung:



Von Salzsäure wird es <sup>1)</sup> beim Erwärmen unter Chlorentwicklung gelöst und zugleich ins Oxydulsalz (Kobaltchlorür) verwandelt:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1428.

## VI. Ueber das Nickel.

Symbol = Ni. Atomgewicht = 58,5. Vierwertig.

Ueber die Darstellung und Eigenschaften des metallischen Nickels.

**Frage 283.** Was ist über das metallische Nickel hinsichtlich seiner Gewinnung und Eigenschaften zu bemerken?

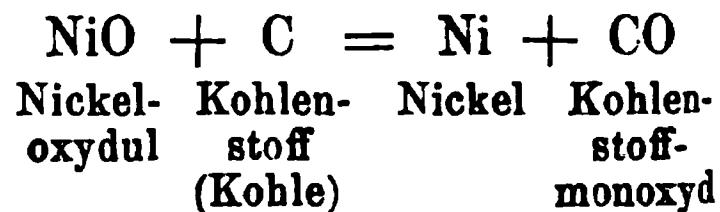
**Erkl. 1429.** Ueber den Ursprung der Bezeichnung „Nickel“ vergl. Erkl. 1413.

**Erkl. 1430.** Das Nickel, welches zu den seltenen Metallen gehört, findet sich meist zusammen mit Kobalt. Das wichtigste Nickelerz ist der hexagonal kristallisierende Kupfernickel =  $\text{NiAs}$ , welcher wegen der kupferroten Farbe von den Bergleuten so genannt wurde, die anfänglich auch Kupfer in demselben vermuteten. Dieses Erz findet sich hauptsächlich in Sachsen, Böhmen und Hessen. Von den übrigen für die Gewinnung des Nickels gleichfalls wichtigen Erzen seien der Nickलगlanz oder Nickelarsenikkies =  $\text{NiAs}_2 + \text{NiS}_2$  sowie der Haarkies =  $\text{NiS}$  erwähnt.

**Erkl. 1431.** Das metallische Nickel wird nach verschiedenen Verfahren aus seinen Erzen gewonnen. Bei der Darstellung des Kobalts

**Antwort.** Das metallische Nickel <sup>1)</sup>, welches dem Kobalt sehr ähnlich ist und unter anderem auch das gleiche Atomgewicht wie dieses besitzt, lässt sich aus seinen Verbindungen <sup>2)</sup> in analoger Weise gewinnen wie das Kobalt. So entsteht <sup>3)</sup> dasselbe

1). beim Glühen von Nickeloxydul mit Kohle entsprechend der Gleichung:



2). durch Erhitzen des Nickeloxyduls im Wasserstoffstrome gemäss der Gleichung:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1429.

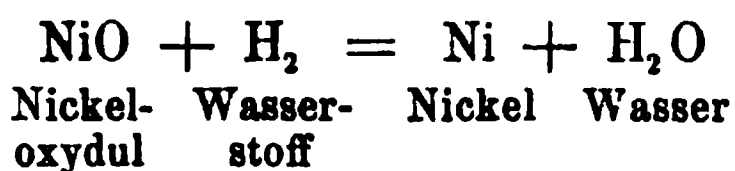
<sup>2)</sup> „ „ 1430.

<sup>3)</sup> „ „ 1431.

vergl. Erkl. 1413 entsteht ein Regulus, die sog. Kobaltspeise, welche hauptsächlich Eisen, Nickel und Arsen enthält. Um daraus das Nickel zu isolieren, wird dieselbe zerkleinert, mit Schwefel gemengt und unter Luftabschluss erhitzt, wobei das Arsen als Schwefelverbindung entweicht, während das Eisen in Eisenoxyd und das Nickel in Schwefelnickel = NiS oder schwefelsaures Nickel = NiSO<sub>4</sub> übergeht. Bei gesteigertem Glühen gehen beide in Nickeloxydul = NiO über, und aus diesem wird durch Reduktion mit Kohle metallisches Nickel gewonnen.

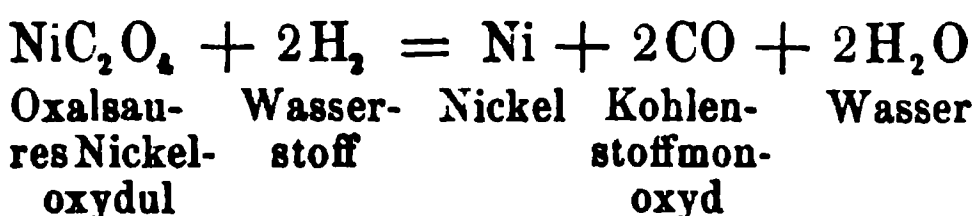
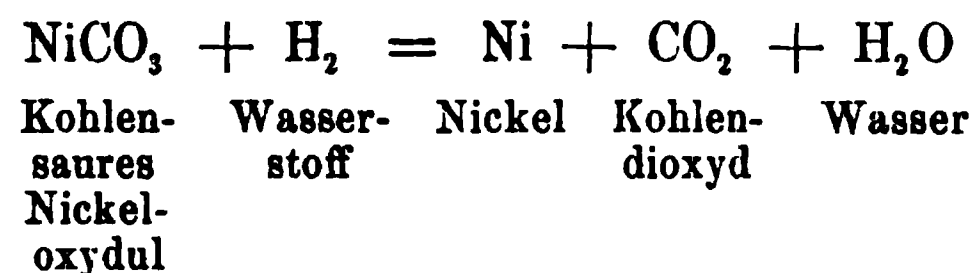
Auch auf nassem Wege lassen sich Kobalt und Nickel aus den Erzen getrennt abscheiden. Nachdem das kobalt- und nickelhaltige Erz geröstet ist, wird es mit Salzsäure behandelt. Die so entstandene Lösung enthält Eisenchlorür, welches zunächst mit Chlorkalk in Chlorid verwandelt und dann durch Zusatz von Kalkmilch abgeschieden wird. Die vom Niederschlag abgegossene Lösung wird nach dem Ansäuern mit Schwefelwasserstoff behandelt und auf diese Weise Arsen, Antimon, Kupfer etc. in Form ihrer unlöslichen Schwefelverbindungen niedergeschlagen. Nunmehr enthält die Lösung nur Kobalt und Nickel als Chloride. Bei der Behandlung mit Chlorkalk wird das Kobalt als unlösliches Kobaltidoxyd und aus der filtrierten Lösung das Nickel mittelst Kalkmilch als Oxydulhydrat ausgefällt, welches nach dem Umlösen und Trocknen behufs Ueberführung in Oxydul = NiO geglüht wird. Das Nickeloxydul geht schliesslich beim Glühen mit Kohle in metallisches Nickel über.

Diese Reduktion wird meist in folgender Weise ausgeführt: Das Nickeloxydul wird mit Kohle oder leicht verkohlenden Substanzen und minderwertigem Oel zu einem steifen Brei angerührt. Nachdem letzterer tüchtig durchgeknetet ist, wird er in würfelförmige Stücke geschnitten, welche nach dem Trocknen heftig geglüht werden. Das reduzierte Metall ballt sich zusammen, behält aber Würfelform bei und bildet so das technische (würfelförmige) Nickel des Handels.



und es hinterbleibt in absolut reiner Form;

3). beim Glühen seines kohlen-sauren oder oxalsauren Salzes in einer Wasserstoffatmosphäre, indem hierbei seine Bildung im Sinne der Gleichungen erfolgt:



Das metallische Nickel besitzt fast silberweisse Farbe, starken Glanz und bedeutende Zähigkeit. Sein spezifisches Gewicht beträgt 8,8 bzw. 9, indem durch Wasserstoff reduziertes Nickel nach den meisten Angaben ein solches von 9,1 besitzt, während dasjenige des geschmolzenen Metalls ungefähr 8,8 beträgt. Es ist magnetisch wie das Eisen und schmilzt etwas niedriger als dieses. An der Luft ist es beständig. Während es in verdünnter Schwefel- und Salzsäure nicht leicht löslich ist, wird es von Salpetersäure glatt gelöst, indem die entsprechenden Oxydulsalze gebildet werden. Das metallische Nickel findet hauptsächlich wegen seiner Luftbeständigkeit eine ausgedehnte Anwendung zur Fabrikation gewisser Legierungen, von denen unten die Rede sein wird.

## 115). Ueber die Verbindungen des Nickels.

**Frage 284.** Was ist im allgemeinen über die Verbindungen des Nickels bemerkenswert?

**Erkl. 1432.** Salze des Nickels, welche dem Nickeloxyde = Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entsprechen, sind nicht bekannt.

**Antwort.** Das Nickel bildet hauptsächlich Verbindungen der Oxydulreihe <sup>1)</sup>, welche sich vom Nickeloxydul = NiO ableiten.

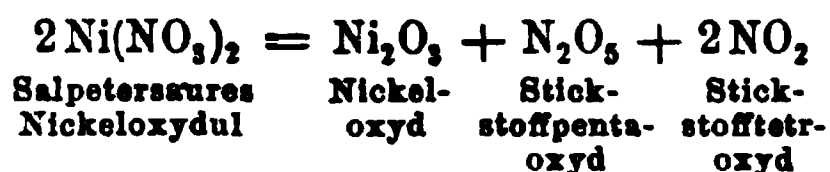
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1432.



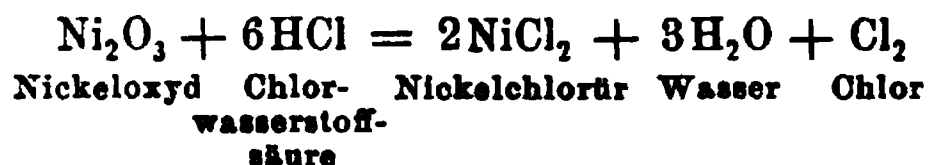
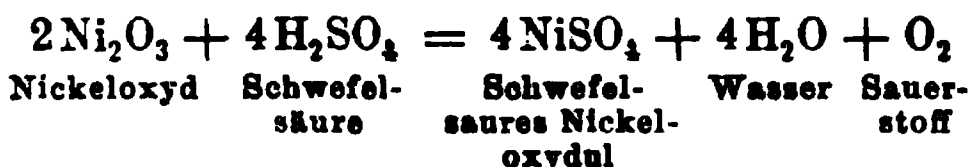
**Frage 285.** Was ist über die wichtigeren Nickelverbindungen anzuführen?

**Erkl. 1433.** Die Verbindungen des Nickels entsprechen im allgemeinen völlig denen des Kobalts; zwischen beiden besteht auch Isomorphismus.

**Erkl. 1434.** Das Nickeloxyd =  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , welches durch Erhitzen von salpetersaurem Nickeloxydul entsprechend der Gleichung:

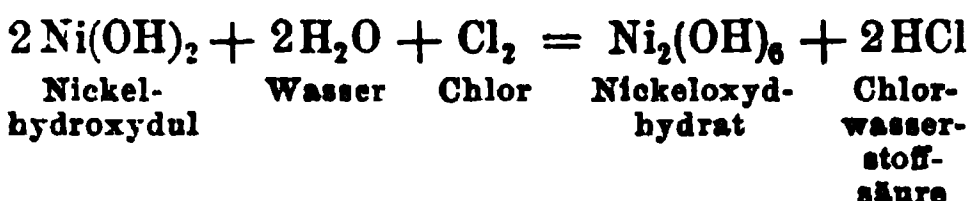


erhalten wird, gleicht dem Kobaltoxyd ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ) und bildet wie dieses ein schwarzes Pulver. In Säuren löst es sich auf und zwar in sauerstoffhaltigen unter Freiwerden von Sauerstoff, in den Halogenwasserstoffsäuren unter Entwicklung von Chlor, Brom etc. gemäss den Gleichungen:



Beim Glühen verwandelt es sich, wie das Kobaltoxyd, unter Abgabe von Sauerstoff in Oxydul.

Das dem Nickeloxyd entsprechende Hydroxyd =  $\text{Ni}_2(\text{OH})_6$  lässt sich beim Durchleiten von Chlor durch Nickelhydroxydul suspendiert enthalten des Wasser darstellen. Hierbei entsteht es im Sinne der folgenden Gleichung:



Gleichzeitig wird jedoch durch die gebildete Salzsäure ein Teil des Oxydhydrates als Nickelchlorür gelöst. Dasselbe bildet ein braunes Pulver, verhält sich gegen Säuren wie das Oxyd und verwandelt sich beim Glühen zunächst in Oxyd, darauf in Oxydul.

Erwähnt sei, dass auch ein Nickeloxydul-oxyd =  $\text{Ni}_3\text{O}_4$  bekannt ist.

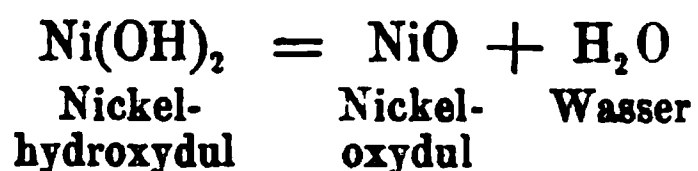
**Erkl. 1435.** Es ist zu beachten, dass Nickelhydroxydul, welches aus der Lösung eines Salzes mittelst Alkalien niedergeschlagen ist, äusserst hartnäckig Spuren von Alkali zurückhält und nur durch wiederholtes Auswaschen mit kochendem Wasser von denselben befreit werden kann.

**Erkl. 1436.** Die Salze des Nickels (Nickeloxydulsalze) sind in wasserfreier Form gelb, in wasserhaltiger grün gefärbt und lösen sich auch mit letzterer Farbe in Wasser. Gegen Reagentien zeigen die Lösungen der Nickeloxydulsalze

**Antwort.** Wichtigkeit besitzen vorwiegend die folgenden Verbindungen<sup>1)</sup> des Nickels:

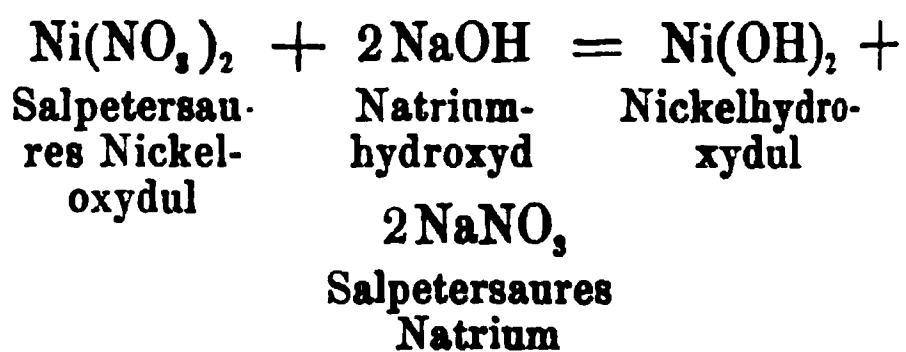
- a). Nickeloxydul . . . =  $\text{NiO}$ ,
- b). Nickelhydroxydul . . =  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,
- c). Salpetersaures Nickel-oxydul . . . . . =  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,
- d). Nickelchlorür . . . =  $\text{NiCl}_2$ ,
- e). Schwefelsaures Nickel-oxydul . . . . . =  $\text{NiSO}_4$ .

1). Das Nickeloxydul =  $\text{NiO}$  bildet sich unter anderem beim Glühen von Nickelhydroxydul gemäss der Gleichung:

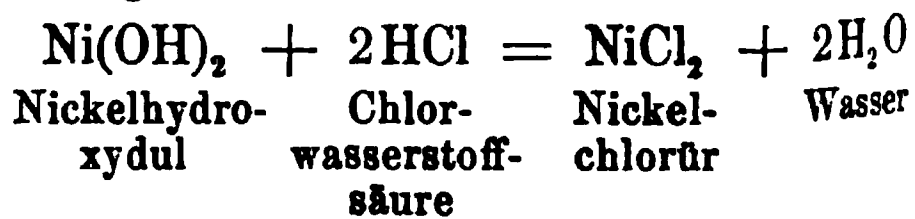


Es<sup>2)</sup> stellt — auf diese Weise gewonnen — ein aschgraues Pulver dar, welches sich in Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w. leicht auflöst unter Bildung des entsprechenden Salzes (Chlorid, Sulfat etc.).

2). Das Nickelhydroxydul oder Nickel-oxydulhydrat =  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  scheidet sich auf Zusatz von Alkalien<sup>3)</sup> zu den wässrigen Lösungen der Salze, z. B. einer solchen von Nickelnitrat, im Sinne der Gleichung:



als apfelgrüner Niederschlag aus, welcher in Kali- oder Natronlauge unlöslich, in Ammoniak dagegen mit blauer Farbe löslich ist. Von Säuren wird das Oxydulhydrat gelöst, so geht dasselbe bei Verwendung von Chlorwasserstoffsäure in Nickelchlorür über entsprechend der Gleichung:



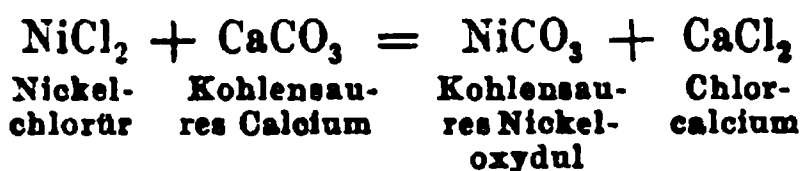
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1433.

<sup>2)</sup> „ „ 1434.

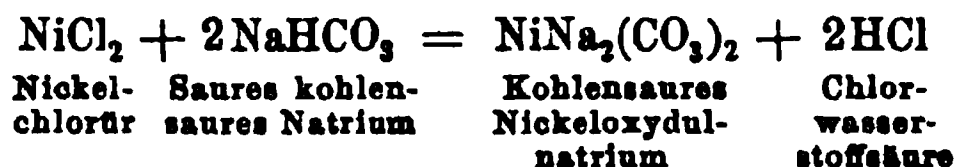
<sup>3)</sup> „ „ 1435.



3) „ Erkl. 1440.



Werden Nickeloxydulsalzlösungen mit sauren kohlensauren Alkalien vermischt, so entstehen Doppelkarbonate, z. B. gemäss der Gleichung:



**Erkl. 1440.** Festes Nickelchlorür vermag schon bei gewöhnlicher Temperatur  $\frac{3}{4}$  seines Gewichtes an Ammoniakgas zu absorbieren, wobei es zu einem weissen Pulver von der Zusammensetzung:  $\text{NiCl}_2 + 6\text{NH}_3$  zerfällt. Eine gleich zusammengesetzte Verbindung scheidet sich beim Erkalten einer heiss gesättigten Auflösung von Nickelchlorür in Salmiakgeist aus und zwar in Form blauer Oktaeder.

**Erkl. 1441.** Schriftzüge, welche mittelst einer wässerigen Auflösung von Nickelchlorür auf Papier übertragen werden, sind bei gewöhnlicher Temperatur (wegen ihrer schwachen grünen Farbe) kaum sichtbar, werden beim Erhitzen aber deutlich sichtbar und zwar in gelber Farbe. Hierauf beruht die Anwendung des Nickelchlorürs als sympathetische Tinte. Verwendet man ferner eine Lösung von Nickelchlorür und Kobaltchlorür, so erscheinen die Schriftzüge beim Erwärmen grün, indem die in der Hitze gelbe Farbe des Nickelchlorürs mit der blauen vom Kobaltchlorür herrührenden Farbe ein Grün liefert. Ein solches Gemisch wird unter anderem zur Erzeugung sog. Vexierbilder benutzt. Malt man z. B. mit einer Kobaltnickelchlorürlösung auf einer Landschaft Laub und Gras, so erscheinen letztere bei gewöhnlicher fast weiss, beim Erwärmen grün, indem zugleich der Eindruck einer Winter- bzw. Sommerlandschaft geweckt wird.

**Erkl. 1442.** Von Verbindungen des Nickels mit Schwefel ist das Einfachschwefelnickel oder Nickelmonosulfid =  $\text{NiS}$  (vergl. Erkl. 1436) bereits erwähnt. In der Natur findet sich dasselbe als Haarkies oder Millerit, welcher gelbe haarförmige hexagonal-rhomboedrische Prismen darstellt. Das Zweifachschwefelnickel oder Nickeldisulfid, welches auch künstlich erhalten ist, bildet einen Bestandteil des Nickelglanzes =  $\text{NiS}_2 + \text{NiAs}_2$ . Ausserdem sind noch verschiedene Mehrfachschwefelnickel beschrieben, die aber keine Wichtigkeit besitzen.

**Erkl. 1443.** Aus einer heiss gesättigten Lösung des Nickelsulfats in Salmiakgeist scheiden sich beim Eindampfen säulenförmige Kristalle von schwefelsaurem Nickeloxydul-Ammoniak aus =  $\text{NiSO}_4 + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . In Wasser ist dasselbe unzersetzt löslich, beim Kochen der wässerigen Lösungen tritt dagegen Zersetzung ein.

Kristallblättchen, während es sich aus seinen konzentrierten wässerigen Lösungen in grünen monoklinen wasserhaltigen Prismen von der Zusammensetzung:  $\text{NiCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  abscheidet. Letztere sind in Wasser leicht löslich und verwandeln sich beim Erhitzen unter Wasserverlust in gelbes wasserfreies Salz.

Aehnlich dem Kobaltchlorür findet auch die analoge Nickelverbindung Verwendung als sympathetische Tinte<sup>1)</sup> u. s. w.

5). Das schwefelsaure Nickeloxydul<sup>2)</sup> oder Nickelsulfat =  $\text{NiSO}_4$  entsteht in Lösung beim Behandeln von fein vertheiltem Nickel, Nickeloxydul oder Nickelhydroxydul mit Schwefelsäure. Nach dem Eindampfen der so erhaltenen Lösungen scheidet es sich bei gewöhnlicher Temperatur als dunkelgrüne rhombisch-hemiedrische Kristallmasse von der Formel =  $\text{Ni}(\text{SO}_4) + 7\text{H}_2\text{O}$  aus, bei höherer Temperatur ( $30-40^\circ$ ) in Formen des quadratischen Systems und bei  $50-70^\circ$  in monoklinen Formen beiderseits mit 6 Molekullen Wasser ( $\text{NiSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ ). In Wasser ist es leicht<sup>3)</sup>, in Alkohol gar nicht löslich und beim Erhitzen verwandelt es sich in gelbes wasserfreies Salz ( $\text{NiSO}_4$ ). Letzteres geht beim Glühen in Nickeloxydul unter Austritt von Schwefeltrioxyd über und unterscheidet sich dadurch von dem bei Glühtemperatur beständigen schwefelsauren Kobaltoxydul<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1441.

<sup>2)</sup> „ „ 1442.

<sup>3)</sup> „ „ die Erkl. 1443 und 1444.


<sup>4)</sup> „ „ Erkl. 1445.

**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

**Bemerkt sei hier nur:**

- 1). **Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.**
- 2). **Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.**
- 3). **Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.**
- 4). **Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem Abonnementspreise von 25 Pfg. pro Heft.**
- 5). **Die Reihenfolge der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.**
- 6). **Das Werk enthält Alles, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.**
- 7). **Das Werk ist ein praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch für Lehrer und Examinatoren, das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch für Fachleute und Techniker jeder Art.**
- 8). **Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.**

---

 **Das vollständige**

## **Inhaltsverzeichnis**

### **der bis jetzt erschienenen Hefte**

**kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.**

---

**Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.**



1043. Heft.

Preis  
des Heftes

85 Pf.

Chemie

und chemische Technologie.

Zweiter Band.

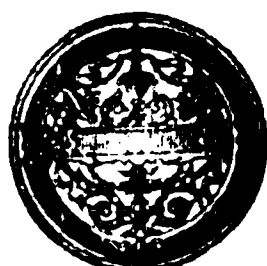
Forts. v. Heft 1042. — Seite 449—464.

Mit 2 Figuren.



FEB 19 1892

Vollständig gelöste



# Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten

erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur Forthilfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung  
der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

## Chemie und chem. Technologie

Zweiter Band.

Nach System Kleyer bearbeitet von W. Steffen, Chemiker.

Fortsetzung von Heft 1042 — Seite 449—464. Mit 2 Figuren.

Inhalt:

Ueber die Legierungen des Nickels. — Ueber das Zink. — Ueber die Darstellung und Eigenschaften des metallischen Zinks. — Ueber die Verbindungen des Zinks. — Ueber die Legierungen des Zinks. — Ueber das Cadmium. — Ueber die Darstellung und Eigenschaften des metallischen Cadmiums. — Ueber die Verbindungen des Cadmiums. — Ueber das Kupfer. — Ueber die Darstellung und Eigenschaften des metallischen Kupfers.

Stuttgart 1891.

Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann  
durch jede Buchhandlung bezogen werden.

# **PROSPEKT.**

---

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25 S. pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teils der mathematischen Disciplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit übrig bleibt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehabten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapital lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

**Stuttgart.**

**Die Verlagshandlung.**



**Erkl. 1444.** Das schwefelsaure Nickel vermag mit den Sulfaten der Alkali- und Erdalkalimetalle Doppelsalze zu bilden. Dieselben entstehen beim Eindampfen einer wässerigen Auflösung der betr. Salze. Unter diesen besitzt das schwefelsaure Nickelammonium  $= \text{NiSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  Wichtigkeit, weil es vielfach zum sog. Vernickeln benutzt wird.

**Erkl. 1445.** Die Nickeloxydulsalze der Schwefligsäure, Phosphorsäuren, Arsen- und Antimonsäuren sind gleichfalls bekannt, haben aber keinerlei Wichtigkeit.

## 116). Ueber die Legierungen des Nickels.

**Frage 286.** Was ist über die wichtigeren Legierungen des Nickels hervorzuheben?

**Erkl. 1446.** Zur Herstellung der Nickellegierungen verwendet man seit einigen Jahren ein Metall, welches aus den neukaledonischen Nickelerzen gewonnen wird. Letztere stellen grün gefärbte wasserhaltige Nickelsilikate dar, sind frei von Schwefel und Arsen, sowie arm an Kupfer und Kobalt. Aus ihnen gewinnt man ein sehr reines Metall meist auf nassem Wege (vergl. Erkl. 1431).

**Erkl. 1447.** Chinasilber ist Neusilber, welches auf galvanischem Wege versilbert ist. Dasselbe hat gegenüber dem versilberten Kupfer, der sog. plattierten Waare, den Vorzug, dass es infolge der Abnützung nicht rot durchscheint, wie es bei letzterem infolge der roten Farbe des Kupfers der Fall ist.

**Erkl. 1448.** Zum galvanischen Vernickeln verwendet man das wegen seiner Schwerlöslichkeit leicht rein zu erhaltende Nickelammoniumsulfat  $= \text{NiSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Eine bei 20° konzentrierte Lösung dieses Salzes dient als Vernickelungsbad und als Elektrode verwendet man eine Platte von reinem Nickel. Hauptsächlich werden Eisen und Stahl vernickelt, z. B. die dem Anlaufen oder Rosten ausgesetzten Metallteile von Maschinen, gewisse Schiesswaffen, Werkzeuge, chirurgische Instrumente, Ketten, Hausgerät u. s. w.

Ein zweites Verfahren, Eisenwaren zu vernickeln, wird in der Weise ausgeführt, dass man letztere Gegenstände in einer Lösung von Chlorzink und Nickelsulfat erhitzt.

**Antwort.** Von besonderer Wichtigkeit sind die folgenden Legierungen<sup>1)</sup> des Nickels:

- a). Nickelkupfer,
- b). Nickelkupferzink.

1). Das Nickelkupfer, welches leicht durch Zusammenschmelzen von Nickel und Kupfer erhalten wird, besitzt grosse Härte und Dehnbarkeit, sowie eine um so weissere Farbe, je mehr Nickel darin enthalten ist. Vermöge ihrer geringen Oxidierbarkeit und grossen Beständigkeit ist eine aus 25 % Nickel und 75 % Kupfer bestehende Legierung seit 1873 von dem Deutschen Reiche als Material für die sog. Nickelmünzen (Fünf-, Zehn- und später auch Zwanzigpfennigstücke) angenommen, nachdem die Schweiz bereits seit 1850 nickelhaltige Scheidemünzen eingeführt hat.

2). Aus einer Nickelkupferzinklegierung besteht das sog. Argentan oder Neusilber, welches gewöhnlich 25 % Nickel, 50 % Kupfer und 25 % Zink enthält und durch eine besondere Art des Zusammenschmelzens dieser drei Bestandteile erhalten wird. Das Neusilber dient hauptsächlich zur Herstellung von Geschirr, Tisch- und Küchengerät<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1446.

<sup>2)</sup> „ die Erkl. 1447 und 1448.

## VII. Ueber das Zink.

Symbol = Zn. Atomgewicht = 65. Zweiwertig.

### Ueber die Darstellung und Eigenschaften des metallischen Zinks.

**Frage 287.** Auf welche Weise wird metallisches Zink gewonnen?

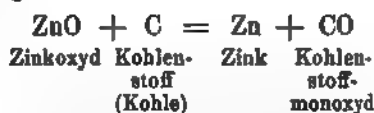
**Erkl. 1449.** Obgleich Messing<sup>1)</sup>, eine aus Zink und Kupfer bestehende Legierung, schon in den ältesten Zeiten bekannt war und Verwendung fand, wurde die Gewinnung des Zinks aus seinen Erzen erst im 18. Jahrhundert in Europa ausgeführt. Bis zu jener Zeit verwandte man ausschliesslich ein aus dem Orient importiertes Produkt, welches *Paracelsus* zuerst als besonderes Metall erkannte, das von ihm Zink genannt wurde.

**Erkl. 1450.** In gediegenem Zustande findet sich das Zink nur äusserst selten; häufiger kommen Verbindungen desselben vor, unter denen die folgenden Wichtigkeit besitzen: kohlen-saures Zink, Zinkspath oder edler Galmey =  $\text{ZnCO}_3$ , Kieselzinkerz oder Kieselgalmey =  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , Zinkblende =  $\text{ZnS}$  und Rotzinkerz, welches ausser Zinkoxyd wechselnde Mengen von Manganoxyd enthält. Zu erwähnen ist, dass in den meisten natürlichen Zinkverbindungen ein wenn auch nur geringer Teil des Zinks durch das demselben sehr ähnliche Element: Cadmium ersetzt ist.

Figur 18.

**Erkl. 1451.** Hinsichtlich des Röstens sei erwähnt, dass der (edle) Galmey =  $\text{ZnCO}_3$  hierbei leicht unter Abgabe von Kohlendioxyd in Zinkoxyd übergeht, während die Zinkblende =  $\text{ZnS}$  in ein Gemenge von Zinkoxyd und Zinksulfat unter Freiwerden von Schwefeldioxyd verwandelt wird. Da nun das Sulfat beim nachfolgenden Reduktionsprozesse in Sulfid =  $\text{ZnS}$  übergeführt wird und dieses unverändert bleibt, so ist, um einem dadurch bedingten Verluste an

**Antwort.** Das metallische Zink<sup>1)</sup> wird fast ausschliesslich hüttenmännisch gewonnen, indem man die Zinkerze<sup>2)</sup> zunächst röstet<sup>3)</sup>, das hierbei entstehende Zinkoxyd zerkleinert und dieses nach dem Vermischen mit Kohle erhitzt, wodurch das Oxyd entsprechend der Gleichung:



zu metallischem Zink reduziert wird, welches wegen seiner Flüchtigkeit verdampft und schliesslich in besonderen Vorlagen verdichtet wird.

Das Erhitzen des Zinkoxyds geschieht nach drei Methoden:

1). Nach dem sog. schlesischen Verfahren<sup>4)</sup> wird die Reduktion und Destillation in einzelnen Thonmuffeln vorgenommen, welche in ein knieförmig gebogenes Rohr auslaufen, das die Zinkdämpfe in die Vorlage führt. Die Muffeln stehen in den Zinköfen so aufgestellt, dass sie durch eine gemeinsame Feuerung erhitzt werden können. Das Prinzip dieser hauptsächlich in Schlesien zur Verwendung kommenden Zinköfen ist durch die nebenstehende Fig. 18 und durch Erkl. 1452 erläutert.

2). Nach der belgischen Methode wird der Reduktions- und Destillationsprozess in schräg liegenden oben geschlossenen Röhren aus feuerfestem Thon bewerkstelligt. Jede derselben ist mit einem gleichfalls thönernen Vorstosse verbunden, welcher eine kleine Oeffnung am unteren Ende

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1449.

<sup>2)</sup> " " 1450.

<sup>3)</sup> " " 1451.

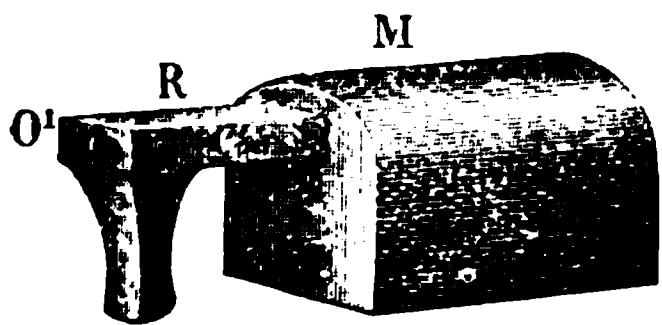
<sup>4)</sup> " " 1452.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1487.

metallischem Zink vorzubeugen, der Röstprozess möglichst sorgfältig so zu leiten, dass nur wenig Sulfat entsteht, was man erreicht, wenn zerkleinerte Erzmasse ( $\text{ZnS}$ ) in besonderen Flammenöfen unter öfterem Umrühren einer langsam gesteigerten, zuletzt möglichst hohen Temperatur ausgesetzt wird, indem so der grösste Teil des Sulfats unter Abgabe von Schwefeltrioxyd in Zinkoxyd verwandelt wird.

**Erkl. 1452.** Die beim schlesischen Verfahren benutzten Muffeln M, welche die in Fig. 19 angegebene Form besitzen, sind aus feuerfestem Thon gearbeitet und mit dem knieförmigen Rohre R verbunden. Durch die Oeffnung O, welche mittelst eines Thonpfropfens verschlossen werden kann, wird die Muffel mit dem Reduktionsgemenge beschickt. Die bei dem Erhitzen gebildeten Zinkdämpfe passieren das knieförmige Rohr, welches dieselben in den Raum V (Fig. 18) leitet, wo dieselben verdichtet werden. Die an dem Knicrohr befindliche, gleichfalls durch einen Thonpfropfen verschliessbare Oeffnung O' ermöglicht es, bei etwaigen Verstopfungen in dem horizontalen Teile des Rohrs diesen durch Einführen eines eisernen Stabes wieder auszuputzen.

Figur 19.



Die Muffeln selbst stehen in dem gewölbten Zinkofen (Fig. 18) zu beiden Seiten einer langen Rostfeuerung F (Fig. 19), so dass durch die Flamme des Brennmaterials dieselben ringsum erhitzt werden können. Das Zink sammelt sich in den tiefergelegenen Räumen V V an und wird aus diesen von Zeit zu Zeit entfernt; es besteht aus zusammenhängenden Tropfen („Tropfzink“) und wird zunächst in eisernen mit Lehm ausgeschmierten Kesseln umgeschmolzen, bevor es in erwärmte Formen gegossen wird. Das so erhaltene plattenförmige Zink bildet das im Handel befindliche technische Produkt.

**Erkl. 1453.** Um aus dem technischen Zink möglichst reines Metall zu gewinnen, muss man ersteres wiederholt aus feuerfesten Thongefässen destillieren und den Prozess so leiten, dass man den zuerst übergebenden Teil des Zinks beseitigt, da demselben Cadmium, Antimon und Arsen beigemengt sind, und dass man ferner die Destillation unterbricht, bevor alles verdampft ist, indem auf diese Weise die übrigen Metalle (Eisen und Blei) wegen ihrer Schwerflüchtigkeit mit den letzten Mengen des Zinks zurückbleiben. Das so gewonnene Destillat besteht aus ziemlich reinem Metall.

besitzt, durch die das verflüssigte Zink in sogen. Allongen oder Vorstecktuten meist aus Eisenblech fliesst. In dem Masse, wie sich letztere mit dem flüssigen Metall füllen, werden dieselben ausgeschaltet und durch neue ersetzt. Zum Erhitzen der in Reihen neben- und übereinander liegenden thönernen Röhren dienen meistens Oefen mit Gasfeuerung, sog. Siemenssche Regenerativöfen.

3) In England gewinnt man — auch jetzt noch vielfach — das Zink durch eine sog. abwärts gehende Destillation (lat. = *destillatio per descensum*) d. h. man verwendet thönerne Tiegel, welche, nachdem sie mit der Reduktionsmasse beschickt sind, durch einen Deckel luftdicht verschlossen werden. Der Boden dieser Tiegel besitzt eine runde Oeffnung, in welcher ein nach unten gerichtetes eisernes oder thönernes Rohr befestigt ist. Die Tiegel werden in Oefen erhitzt, und der Zinkdampf dringt in die Röhren, in denen er sich kondensiert, so dass aus den letzteren metallisches Zink in einzelnen Tropfen in darunter befindliche Blechgefässe fliesst. Dieses englische Verfahren wird jedoch mehr und mehr durch das belgische und schlesische Verfahren verdrängt.

Das nach diesem Verfahren gewonnene Zink ist nicht völlig rein,<sup>1)</sup> enthält vielmehr Blei und Spuren von Eisen, Arsen und Antimon sowie bisweilen Cadmium in bedeutender Menge.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1453.

**Frage 288.** Was ist über die Eigenschaften des metallischen Zinks zu bemerken?

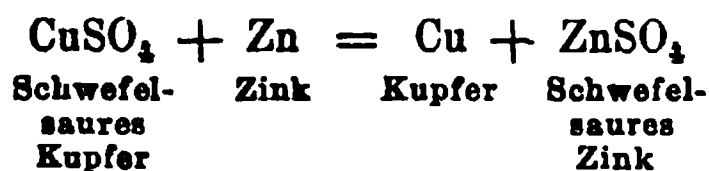
**Erkl. 1454.** Auch in deutlich kristallisierter Form lässt sich das metallische Zink gewinnen. Zu diesem Zwecke schmilzt man letzteres in einem Tiegel und giesst den Inhalt, sobald sich eine feste Decke an der Oberfläche gebildet und man diese durchgestossen hat, rasch in ein anderes Gefäss. Die Wand des Tiegels ist alsdann mit deutlichen Prismen und Pyramiden des hexagonalen Systems überzogen.

**Erkl. 1455.** Nach genaueren Untersuchungen besteht der Überzug, mit welchem sich das metallische Zink an der Atmosphäre bedeckt, aus den basisch-kohlensauen Salzen:  $2\text{ZnO} + \text{ZnCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{ZnO} + 4\text{ZnCO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Wie Pettenkofer angiebt, beträgt die Dicke dieser Schicht nur ein Hundertstel von einem Millimeter. Da sie fest auf dem Metall haftet und vom Wasser fast gar nicht gelöst wird, so vermag sie in vorteilhafter Weise das Zink vor weiterer Einwirkung der atmosphärischen Luft zu schützen.

**Erkl. 1456.** Zinkspähne lassen sich in der Flamme des Bunsen'schen Brenners leicht entzünden. Dieselben verbrennen unter Ausstrahlung eines schwachen grünen Lichtes und unter Bildung eines dicken weissen Rauches, welcher aus Zinkoxyd besteht, der infolge seiner feinen Verteilung mitgerissen wird. Das so erhaltene Oxyd nennt man häufig noch mit den lateinischen Benennungen: flores zinci, d. h. Zinkblumen oder lana philosophica = philosophische Wolle. In beiden Namen kommt die Leichtigkeit des Oxyds zum Ausdruck.

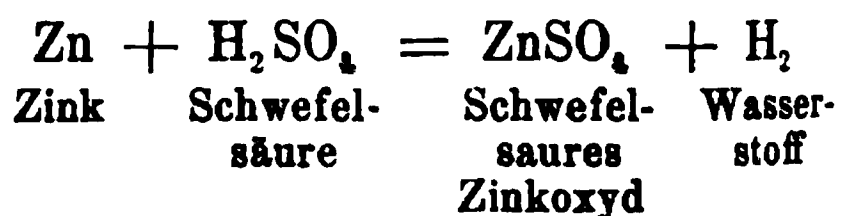
**Erkl. 1457.** Hinsichtlich der Löslichkeit des Zinks in Säuren sei erwähnt, dass absolut reines Metall ziemlich schwer löslich ist, während bei Anwesenheit gewisser Metalle, welche dem gewöhnlichen Zink meist beigemischt sind, ziemlich schnell Lösung erfolgt.

**Erkl. 1458.** Das Zink besitzt ferner die charakteristische Eigenschaft die meisten Schwermetalle z. B. Blei, Kupfer aus deren Salzlösungen in metallischer Form abzuscheiden. Bringt man z. B. in eine wässrige Lösung von schwefelsaurem Kupfer metallisches Zink, so löst sich letzteres langsam, indem aber gleichzeitig rotes, metallisches Kupfer ausfällt. Die sich hierbei vollziehende Umsetzung entspricht der Gleichung:

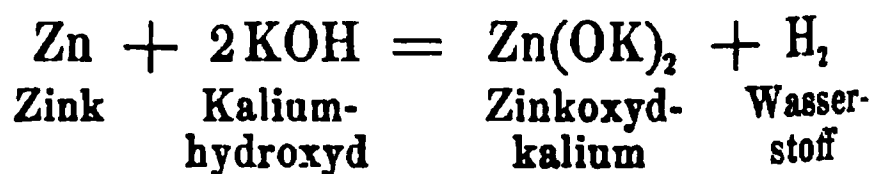


Dieser Prozess ist insofern von Wichtigkeit, weil beim Auflösen von nicht reinem z. B. kupfer-

**Antwort.** Das metallische Zink besitzt eine bläulich-weiße Farbe und starken Metallglanz. In gegossener Form zeigt es ein grobblättriges, kristallinisches<sup>1)</sup> Gefüge und ist bei gewöhnlicher Temperatur spröde, so dass es sich pulvern lässt. Beim Erwärmen (gegen 100 bis 150°) wird es dehnbar und kann nun in dünne Blätter gewalzt, sowie zu Draht ausgezogen werden. Diese Geschmeidigkeit verliert es bei 200°, indem es bei dieser Temperatur wieder spröde wird und gepulvert werden kann. Es schmilzt bei ca. 412° und destilliert gegen 1000°. Sein spezifisches Gewicht beträgt 7—7,2. An der Luft bedeckt es sich mit einer dünnen Schicht von basischem Karbonat<sup>2)</sup>, durch welche das darunter liegende Metall vor weiterer Oxydation geschützt wird. Wird es an der Luft erhitzt, so verbrennt<sup>3)</sup> es schliesslich mit äusserst starkem bläulich-weissem Licht zu Zinkoxyd. Es vermag in kompakter d. i. geschmolzener Form das Wasser erst bei Rotglut zu zersetzen, während der sog. Zinkstaub schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Freiwerden von Wasserstoff das Wasser zerlegt. In verdünnten Säuren, z. B. Schwefelsäure, löst<sup>4)</sup> es sich, indem das betreffende Salz (in diesem Falle lösliches Zinksulfat) entsteht:



Auch von Kali- und Natronlauge, sowie von Salmiakgeist wird es<sup>5)</sup> beim Kochen gleichfalls unter Entwicklung von Wasserstoff gelöst; mit Kalilauge findet z. B. Umsetzung statt im Sinne der folgenden Gleichung:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1454.

<sup>2)</sup> „ „ 1455.

<sup>3)</sup> „ „ 1456.

<sup>4)</sup> „ „ 1457.

<sup>5)</sup> „ „ 1458.

haltigen Zink in Säuren das Kupfer ungelöst bleibt, sobald man einen Ueberschuss von Säure vermeidet und von letzterer nur soviel hinzusetzt, dass etwas Zink ungelöst bleibt. Man benutzt jenes Verhalten des Zinks zur Darstellung reiner Zinklösungen.

**Erkl. 1459.** Man überzieht Eisen mit metallischem Zink hauptsächlich deshalb, weil ersteres dadurch vor dem Rosten geschützt wird. Derartig präpariertes Eisen heisst gewöhnlich galvanisiertes Eisen und bildet z. B. das Material für die Telegraphenleitungen.

**Erkl. 1460.** Ueber die Verwendung des Zinks zur Herstellung von Wasserstoffgas vgl. Bd. I, Antwort auf Frage 79 und Erkl. 342.

**Erkl. 1461.** Ueber die zinkhaltigen technisch wertvollen Legierungen, vgl. Antw. auf Frage 290.

Wegen seiner leichten Verarbeitung bedingt durch die Leichtschmelzbarkeit, wegen seiner Beständigkeit an der atmosphärischen Luft und wegen seines wohlfeilen Preises findet das metallische Zink eine ausgedehnte Verwendung. Man benutzt es als Material für Gussgegenstände zur Herstellung von allerhand Sorten Blechen (als Ersatz für leicht rostendes Eisenblech und das teure Kupferblech), von Dachrinnen, Eimern und zahlreichen anderen Gefässen, ferner dient es (sog. Wellblech) als Bedachungsmaterial. Wichtig ist ferner seine Verwendung zum sog. Galvanisieren des Eisens<sup>1)</sup>, ferner vor allem diejenige zur Entwicklung von Wasserstoff<sup>2)</sup>, zur Herstellung zahlreicher Legierungen<sup>3)</sup> (Messing, Bronze, Tombak, Neusilber, Argentan, Chinasilber u. s. w.).

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1459.

<sup>2)</sup> „ „ 1460.

<sup>3)</sup> „ „ 1461.

## 117). Ueber die Verbindungen des Zinks.

**Frage 289.** Was ist über die Gewinnung und Eigenschaften der wichtigeren Zinkverbindungen anzuführen?

**Erkl. 1462.** Natürlich findet sich Zinkoxyd (ZnO) als Zinkit oder Rotzinkerz gemengt mit Manganoxyduloxyd (Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) in hexagonalen Kristallformen.

**Erkl. 1463.** Da in letzter Zeit das Zinkoxyd unter dem Namen Zinkweiss als Ersatz für Bleiweiss in der Malerei vielfach verwandt wird, so geschieht die Darstellung desselben auch im Grossen entweder durch Erhitzen von metallischem Zink an der Luft oder direkt aus den Zinkerzen.

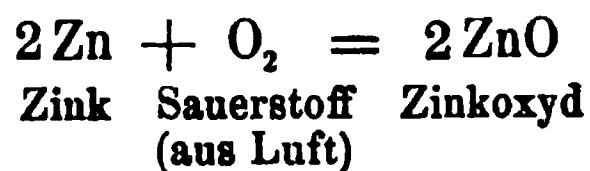
Im ersteren Falle werden thönerne Retorten in Flammenöfen bis auf Weissglut erhitzt und hierauf mit Zinkmetall beschickt. Das Metall verdampft und die Dämpfe werden bei ihrem Austritte aus den Retorten mit einem auf etwa 300° erhitzten Luftstrome vermischt. Hierdurch verbrennt das Metall zu Oxyd, welches wegen seines lockeren Zustandes mit der Luft fortgerissen und auf diese Weise in besondere Räume (Kammern) geleitet wird, wo es sich allmählich am Boden absetzt. Das so erhaltene Oxyd lässt sich direkt mit dem betreffenden Firniss zu der Anstrichfarbe verreiben.

Bei der Herstellung von Zinkoxyd aus den Erzen bedeckt man den Rost in besonders konstruierten Öfen zunächst mit Brennmaterial

**Antwort.** Von den Zinkverbindungen, welche das zweiwerkige Zinkatom enthalten, besitzen besonders die folgenden Wichtigkeit:

- a). Zinkoxyd . . . = ZnO,
- b). Zinkhydroxyd . . = Zn(OH)<sub>2</sub>,
- c). Salpetersaures Zink = Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,
- d). Kohlensaures Zink = Zn(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,
- e). Chlorzink . . . = ZnCl<sub>2</sub>,
- f). Schwefelsaures Zink = ZnSO<sub>4</sub>.

1). Das Zinkoxyd = ZnO wird dargestellt<sup>1)</sup> entweder durch Verbrennen von metallischem Zink an der Luft, wobei es sich gemäss der Gleichung:



bildet, oder durch Glühen von basischem Zinkkarbonat, welches letzteres unter Abgabe von Kohlendioxyd und Wasser hierbei in Oxyd übergeht:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1462.

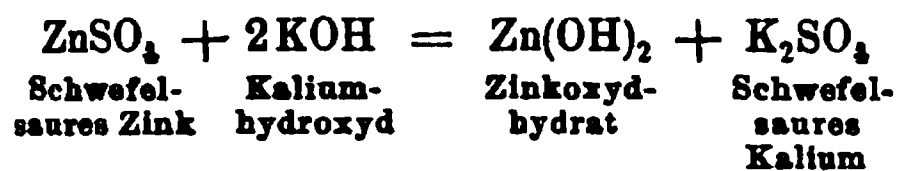




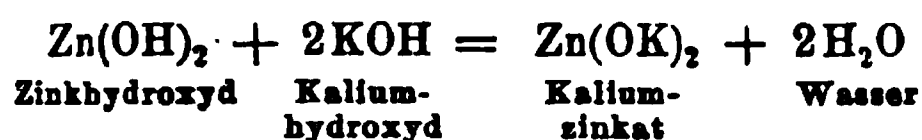


**Erkl. 1468.** Folgende Reaktionen sind für alle in Wasser löslichen Zinksalze charakteristisch. In einer Auflösung von z. B. schwefelsaurem Zink =  $\text{ZnSO}_4$  erzeugt

1). Alkalihydroxyd (Kalilauge, Natronlauge, Salmiakgeist) einen weissen Niederschlag von Zinkoxydhydrat gemäss der Gleichung:

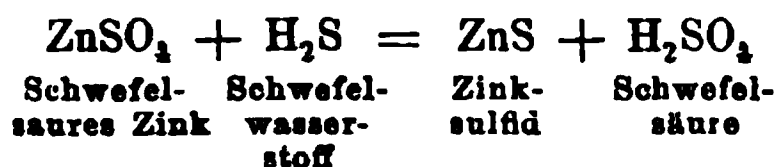


In einem Ueberschuss des Fällungsmittels löst sich das Hydroxyd unter Bildung sog. Alkalizinkate, welche in Wasser löslich sind:



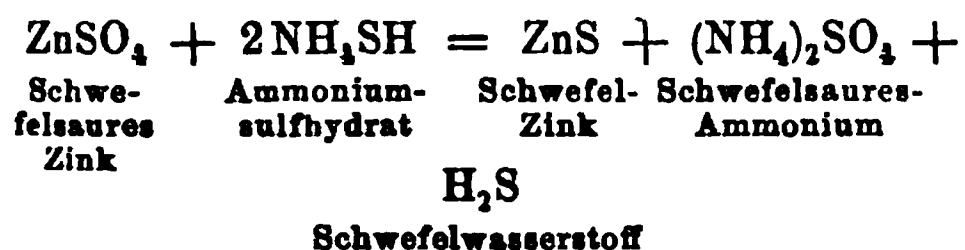
2). Kohlensaures Alkali unter Kohlendioxydentwicklung weisse Fällung von basisch-kohlensaurem Zink wechselnder Zusammensetzung; von überschüssigem kohlensaurem Ammon wird der Niederschlag gelöst.

3). Schwefelwasserstoff in neutraler Lösung partielle Abscheidung von weissem Zinksulfid:



Der so erhaltene Niederschlag ist in Mineralsäuren löslich, daher ist die Ausfällung keine vollständige, in Essigsäure ist derselbe unlöslich.

4). Ammoniumsulfhydrat =  $\text{NH}_4\text{SH}$  gleichfalls einen Niederschlag von Zinksulfid (Schwefelzink):

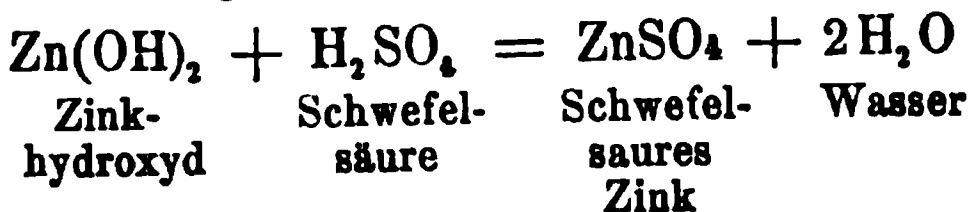


Zum schnellen Nachweise von Zink in seinen festen Verbindungen erhitzt man die betreffende Substanz auf Kohle mit der Lötrohrflamme. Bei Anwesenheit von Zink bildet sich ringsum die Probe ein Anflug von Zinkoxyd (sog. Beschlag). Derselbe ist in der Hitze gelb, beim Erkalten farblos und nimmt, wenn er mit einem Tropfen Kobaltnitrat befeuchtet und von neuem geglüht wird, grüne Farbe an, indem das Rinmann'sche Grün entsteht (vgl. Erkl. 1467).

**Erkl. 1469.** Eine Reihe basischer Zinknitratre sind beschrieben. Dieselben bilden sich beim Erhitzen des neutralen Salzes, bestehen aus wechselnden Gemengen von Zinkoxyd und salpetersaurem Zink.

**Erkl. 1470.** Das salpetrigsaure Zink oder Zinknitrit =  $\text{Zn(NO}_2)_2$ , welches in Lösung

sprechenden Salze umgesetzt, so wird es z. B. von Schwefelsäure im Sinne der Gleichung:



in (lösliches) schwefelsaures Zink verwandelt. Beim Erhitzen geht es unter Wasserverlust in Zinkoxyd über.

3). Das salpetersaure Zink <sup>1)</sup> oder Zinknitrat =  $\text{Zn(NO}_3)_2$  entsteht, wenn Zink, Zinkoxyd oder Zinkhydroxyd mit verdünnter Salpetersäure behandelt werden.

Aus den so erhaltenen wässrigen Lösungen kristallisiert das Zinknitrat in zerfliesslichen vierseitigen Prismen, die 6 Molekule Wasser enthalten und in Wasser, sowie Alkohol leicht löslich sind. Beim Erhitzen schmilzt das wasserhaltige Salz zunächst, verliert gegen 100° drei Molekule Wasser und die übrigen drei bei einer Temperatur, bei welcher gleichzeitig Zersetzung des Salzes unter Verlust von Stickstoffpentoxyd stattfindet <sup>2)</sup>, während sich das salpetersaure Salz des dem Zink sonst sehr ähnlichen Cadmiums fast unzersetzt entwässern lässt <sup>3)</sup>.

4). Das kohlensaure Zink oder Zinkkarbonat =  $\text{ZnCO}_3$  findet sich als neutrales Salz <sup>4)</sup> in der Natur, lässt sich aber nur schwer auf künstlichem Wege darstellen.

Behandelt man Lösungen der Zinksalze mit neutralen kohlensauren Alkalien so entstehen sog. basische kohlensaure Salze <sup>5)</sup>, deren Zusammensetzung durch die Konzentration der Lösungen, durch die Temperatur sowie durch den etwaigen Ueberschuss an Alkalikarbonat bedingt ist. Beim Vermischen der konzentrierten Lösungen molekularer Mengen von Zinksulfat und kohlensaurem Natron bildet sich bei niedriger Temperatur gemäss der Gleichung:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1468.

<sup>2)</sup> „ „ 1469.

<sup>3)</sup> „ „ 1470.

<sup>4)</sup> „ „ 1471.

<sup>5)</sup> „ die Erkl. 1472 und 1473.



**Erkl. 1477.** Selbst in Lösung wirkt das Chlorzink stark ätzend, weshalb es auch nicht möglich ist, konzentriertere Lösungen durch Papier zu filtrieren. Verdünnte wässrige Auflösungen werden vielfach als desinfizierende Mittel bei chirurgischen Operationen benutzt.

**Erkl. 1478.** Das feste Chlorzink findet besonders in der organischen Chemie eine äusserst vielfache Anwendung als wasserentziehendes Mittel.

**Erkl. 1479.** Ueber die Verwendung des Zinkchlorids zur Zersetzung der Chlorkalklösungen in den Bleichereien vgl. Erkl. 871.

**Erkl. 1480.** Behufs Imprägnirens der Eisenbahnschwellen mit Chlorzink werden erstere in eiserne Cylinder gebracht und nachdem letztere luftleer gepumpt sind und die Luft so aus dem Holze beseitigt ist, wird die betreffende Chlorzinklösung unter starkem Druck eingepresst, wodurch es gelingt, dass die innersten Holzteilchen mit der Chloridlösung durchtränkt werden. Nach dem Trocknen erweist sich derartig präpariertes Holz als äusserst widerstandsfähig gegen Feuchtigkeit und Mikroorganismen.

**Erkl. 1481.** Die Verbindungen des Zinkchlorids mit Zinkoxyd werden basische Zinkchloride oder Zinkoxydchloride genannt. Von denselben sind verschiedene dargestellt. Wichtigkeit besitzt in hohem Grade dasjenige basische Salz, welches entsteht, wenn man Zinkoxyd mit soviel Chlorzinklösung übergiesst, dass eine knetbare Masse resultiert. Diese besitzt nämlich die Eigenschaft, nach kurzer Zeit — indem sich die Bildung des Oxydchlorids vollzieht — vollständig hart zu werden. Man hat dieses von Sorel aufgefundene Verhalten benutzt, um auf genanntem Wege Zahnkitt oder das Material für künstliche Zähne zu gewinnen. Für beide Zwecke wird gewöhnlich noch fein gepulvertes Glas hinzugesetzt. Die auf diese Weise erreichte Härte entspricht der des Marmors.

Es sei darauf hingewiesen, dass den basischen Zinkchloriden die Magnesiumoxydchloride völlig entsprechen (vgl. Erkl. 966).

**Erkl. 1482** Zinksulfat findet sich als sog. Zinkvitriol, wenn auch selten, in der Natur meist neben der Zinkblende ( $\text{ZnS}$ ), aus welcher es durch Oxydation sich gebildet hat. Man gewinnt das technische Produkt durch Rösten der Blende, Auslangen des Röstproduktes mit Wasser und Eindampfen der Lösungen nach vorausgegangener Klärung. Dem so dargestellten Salz sind jedoch stets schwefelsaure Salze des Eisens, Kupfers u. s. w. beigemengt.

**Erkl. 1483.** 100 Teile Wasser lösen bei  $20^\circ$  etwa 53 Teile wasserfreies und 161 Teile wasserhaltiges Zinksulfat.

und auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure nunmehr das Zinkchlorid mit 1 Molekul Wasser  $= \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  abscheiden. Dieses in Oktaedern kristallisierende Salz wird aber beim weiteren Erhitzen unter Freiwerden von Salzsäuregas gleichfalls in Oxydchlorid oder basisches Chlorid verwandelt.

Das Zinkchlorid<sup>1)</sup> findet vielfache Anwendung

a). in der Medizin als Desinfektionsmittel,

b). als Imprägnirmittel<sup>2)</sup> für Eisenbahnschwellen, um ein leichtes Faulen derselben zu verhindern,

c). in Verbindung<sup>3)</sup> mit Zinkoxyd als Zahnzement sowie Material für künstliche Zähne.

6). Das schwefelsaure Zink oder Zinksulfat<sup>4)</sup>  $= \text{ZnSO}_4$ , welches beim Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure erhalten wird, kristallisiert aus seinen konzentrierten wässrigen Lösungen in farblosen rhombischen Prismen von der Zusammensetzung:  $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Es besitzt herben bitteren Geschmack, verwittert an trockener Luft etwas. In Wasser ist es leicht löslich<sup>5)</sup>, in Alkohol fast unlöslich. Beim Erhitzen verliert es gegen  $100^\circ$  sechs Molekule Wasser, während das letzte Molekul erst bei einer Temperatur entweicht, bei der das Sulfat teilweise unter Abgabe von Schwefeltrioxyd Zersetzung erleidet. Beim starken Glühen wird es in Zinkoxyd übergeführt unter Entwicklung von Schwefeltrioxyd, bzw. Schwefeldioxyd und Sauerstoff. Charakteristisch ist die Eigenschaft des wasserfreien Zinksulfats sich mit Ammoniakgas zu einer weissen pulverförmigen Verbindung:  $\text{ZnSO}_4 + 5\text{NH}_3$  zu vereinigen; auch in Lösung vermag es, Ammoniak zu absorbieren.

Mit den Sulfaten der Alkalimetalle und des Ammoniums bildet das Zinksulfat charakteristische Doppelsalze, welche 4 bzw. 6 Molekule Wasser enthalten

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1475—1479.

<sup>2)</sup> „ Erkl. 1480.

<sup>3)</sup> „ „ 1481.

<sup>4)</sup> „ „ 1482.

<sup>5)</sup> „ „ 1483.

**Erkl. 1484.** Reines Zinksulfat wird z. B. zur Darstellung von Zinkoxyd verwandt, indem man ersteres zunächst in Lösung mittelst Soda in basisch-kohlensaures Salz verwandelt und dieses glüht.

**Erkl. 1485.** Zinksalze von den verschiedenen Phosphorsäuren, Arsensäuren, von der Antimon- und Borsäure sind zwar bekannt, haben aber keinerlei praktische Bedeutung.

**Erkl. 1486.** Kieselsaures Zink =  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  findet sich natürlich und zwar rhombisch kristallisiert als Kieselzinkerz ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ), rhomboedrisch als Willemit ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ) und Troostit ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 + \text{Mn}_2\text{SiO}_4$ ). Diese Mineralien gehören zu den wichtigeren Zinkerzen.

Das Zinksulfat wird hauptsächlich benutzt

- a). in der Medizin als Bestandteil mancher Augenwasser,
- b). in den Kattundruckereien als Beize,
- c). zur Herstellung verschiedener Zinkpräparate <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1484—1486. -

## 118). Ueber die Legierungen des Zinks.

**Frage 290.** Was ist über die wichtigeren Zinklegierungen hervorzuheben?

**Erkl. 1487.** Die Bezeichnung Messing dürfte auf das am schwarzen Meere wohnende alte Volk der Messinöken zurückzuführen sein, welche nach Aristoteles zuerst den Galmey verwendeten, um dem Kupfer eine schöne Farbe zu verleihen (Goldfarbe). Auch die Römer und die Alchimisten erblickten in dem Messing nur ein gefärbtes Metall, welches sie aes = Metall oder Erz nannten. Im Mittelalter hiess es Orichalk, welcher Ausdruck die griechische Uebersetzung von Bergmetall ist. Im 15. Jahrhundert verschaffte sich unter den deutschen Bergleuten der Name Mosin oder Messing allgemeine Verwendung, welcher wohl mit jenem Volksstamme in Verbindung zu bringen ist.

**Erkl. 1488.** Die Darstellung des Messings geschah früher ganz allgemein durch Verschmelzen von Galmey, Kohle und sog. Schwarzkupfer, dem beim Rösten der Kupfererze erhaltenen Gemische von Kupfer und Schwefelkupfer, während jetzt fast ausschliesslich metallisches Zink und Kupfer zusammengeschmolzen werden.

**Erkl. 1489.** Man setzt dem Messing absichtlich 1—2 % Blei hinzu, weil ersteres dadurch vorteilhaft verändert wird, indem es sich auf der Drehbank und auch mit der Pfeile besser bearbeiten lässt.

**Erkl. 1490.** Dem Messing ähnliche Legierungen sind Tombak (15 Teile Zink auf 85 Teile Kupfer), Blattgold oder Goldschaum (2 Teile Zink auf 11 Teile Kupfer u. s. w.). Zink bildet ferner einen Bestandteil der Kupferscheidemünzen z. B. bestehen die deutschen Reichskupfermünzen (Zwei- und Einpfennigstücke aus

**Antwort.** Von den Legierungen des Zinks besitzen vor allem Wichtigkeit:

- a). Messing,
- b). Bronze,
- c). Neusilber.

1). Das Messing <sup>1)</sup> besteht aus Zink Kupfer.

Diese beiden Metalle lassen sich in allen Verhältnissen legieren, indessen sind die Mengen der beiden Metalle für bestimmte Zwecke auch feststehende. Im allgemeinen enthält dasselbe 1 Teil Zink auf 3 Teile Kupfer, besitzt gelbe Farbe und eine Härte, welche die des reinen Kupfers um ein Bedeutendes übertrifft. Dasselbe lässt sich im kalten Zustande hämmern, walzen und zu Draht ausziehen, während es in der Wärme bei einer derartigen Bearbeitung leicht Risse und Brüche bekommt. Neben der grösseren Härte und Billigkeit <sup>2)</sup>, gegenüber dem Kupfer besitzt es eine grössere Steifheit, weshalb es sich zur Fabrikation von Stecknadeln verwenden lässt, ist im geschmolzenen Zustande weit dünnflüssiger als Kupfer und wird beim Erstarren nicht bläsig wie dieses. Aus letzterem Grunde dient es zur Herstellung von allerhand Gusswaren.

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1487 und 1488.

<sup>2)</sup> „ Erkl. 1489.

95 Teilen Kupfer, 4 Teile Zinn und 1 Teil Zink.

**Erkl. 1491.** Bronze wird hauptsächlich in zwei nach Farbe verschiedenen Arten fabriziert: Die rotgelbe, welche am meisten Kupfer enthält und am teuersten ist, besteht aus ungefähr 84,5 Teile Kupfer, 11,3 Teile Zinn und 4,2 Teile Zinn, während die hellgelbe kupferärmer und deshalb billiger ist. Ihre Zusammensetzung entspricht den folgenden Verhältnissen: 66 Teile Kupfer, 31,5 Teile Zinn und 2,5 Teile Zinn.

**Erkl. 1492.** Der auf der Oberfläche bronzener Gegenstände an der Luft sich bildende Ueberzug, die sog. antike Patina oder lat. aerugo nobilis d. h. edler Grünspan, besteht aus basisch-kohlensaurem Kupfer und bildet eine schützende Hülle für die darunterliegende Masse. Da das Aussehen der Bronzestatuen hierdurch an Schönheit wesentlich gewinnt, so wird meist ein derartiger Ueberzug künstlich erzeugt, indem man die betreffende Bronze mit den Lösungen gewisser Salze (Salmiak und Kleesalz, Salmiak und Kupfernitrat) bei Gegenwart von Essigsäure bestreicht.

Die Verwendung des Messings<sup>1)</sup> erstreckt sich hauptsächlich auf die Fabrikation aller Sorten von Gusswaaren.

2). Die Bronze<sup>2)</sup> enthält die drei Metalle: Kupfer, Zinn und Zinn in wechselnden Mengen, und zwar enthalten die röteren Sorten mehr, die gelben weniger Kupfer. Man unterscheidet 2 bestimmte Arten: die rote und gelbe Bronze<sup>3)</sup>.

3). Das Neusilber oder Argentan, welches eine Legierung von Kupfer, Zinn und Nickel darstellt, ist bereits bei letzterem Metall<sup>4)</sup> besprochen worden.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1490.

<sup>2)</sup> „ „ 1491.

<sup>3)</sup> „ „ 1492.

<sup>4)</sup> Antw. auf Frage 286.

## VIII. Ueber das Cadmium.

Symbol = Cd. Atomgewicht = 112. Zweiwertig.

### Ueber die Darstellung und Eigenschaften des metallischen Cadmiums.

**Frage 291.** Was ist über die Gewinnung und über die Eigenschaften des metallischen Cadmiums zu bemerken?

**Erl. 1493.** Das Cadmium, welches zu den seltenen Metallen gehört, bildet einen regelmässigen Bestandteil der Zinkerze, in denen es gewissermassen einen Teil des Zinks vertritt. Es kommt ferner als Sulfid = CdS unter der Bezeichnung „Greenockit“ hauptsächlich in Schottland vor.

**Erkl. 1494.** Als Metall wurde das Cadmium im Jahre 1817 von den deutschen Chemikern Herrmann und Stromeyer fast gleichzeitig entdeckt.

**Erkl. 1495.** Zinn scheidet sich aus seinen Salzlösungen beim Einleiten von Schwefelwasserstoff nicht aus, sobald freie Säuren in erheblicher Menge zugegen sind, da das Zinksulfid in Säuren, selbst in verdünnten, leicht löslich ist, während das Cadmiumsulfid erst von konzentrierten Säuren aufgelöst wird.

**Antwort.** Das metallische Cadmium<sup>1)</sup> wird fast ausschliesslich bei der technischen Darstellung des Zinks gewonnen<sup>2)</sup>, indem ersteres wegen seiner bedeutend grösseren Flüchtigkeit (gegenüber dem letzteren) mit den ersten Mengen des Zinks überdestilliert und einen wesentlichen Bestandteil des sog. Vorlaufs bei der Zinkbereitung ausmacht.

Zur Isolierung des Cadmiums wird letzteres in Säuren gelöst und aus den Lösungen bei Gegenwart von freier Säure das Cadmium durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Sulfid<sup>3)</sup> abgeschieden. Dieses wird in konzentrierter Salzsäure aufgelöst unter Vermeidung eines Ueberschusses von Säure und aus der entsprechend der Gleichung:

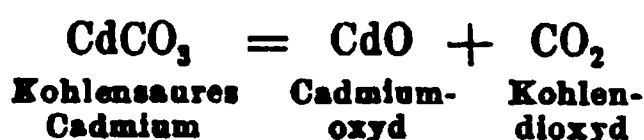
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1493.

<sup>2)</sup> „ „ 1494.

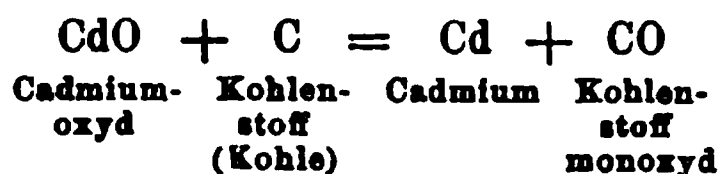
<sup>3)</sup> „ „ 1495.



**Erkl. 1496.** Die Zersetzung, welche das kohlensaure Cadmium beim starken Glühen erleidet, verläuft entsprechend der Gleichung:

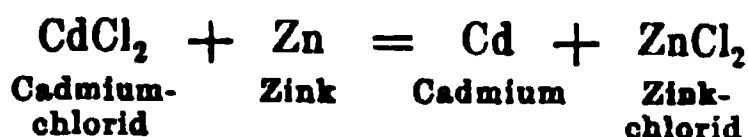


**Erkl. 1497.** Das Cadmiumoxyd wird von Kohle gemäss der Gleichung:



beim Glühen unter Bildung von Kohlenstoffmonoxyd zu metallischem Cadmium reduziert.

**Erkl. 1498.** Zu erwähnen ist, dass häufig zur Isolierung von reinem Cadmium auch der folgende Weg eingeschlagen wird: Die bei der technischen Zinkbereitung zuerst erhaltenen Anteile des Destillates, welche neben Cadmium noch Zink enthalten, werden in Salzsäure gelöst, und aus der so entstandenen Auflösung von Chlorzink und Chlorcadmium wird mittelst Eintauchens metallischer Zinkstangen das Cadmium entsprechend der Gleichung:

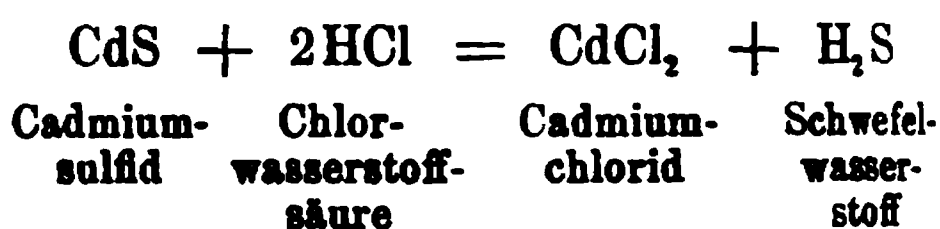


abgeschieden. Dasselbe bildet eine schlammige Metallmasse, welche nach dem Trocknen zusammengeschmolzen und unter Zusatz von etwas Kohle nochmals der Destillation unterworfen wird, wobei absolut reines Cadmiummetall in die Vorlagen übergeht.

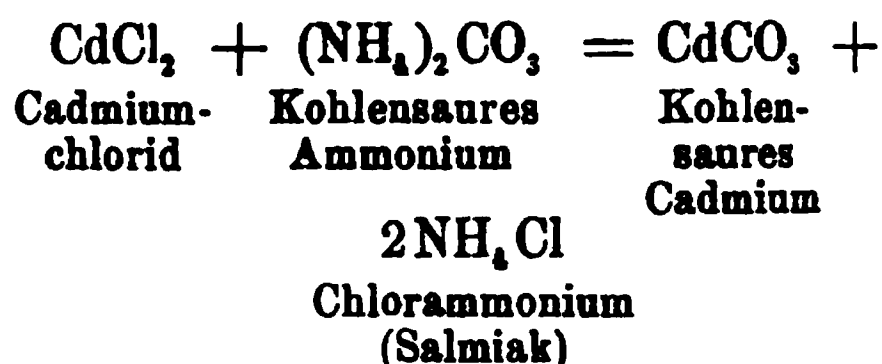
**Erkl. 1499.** Legierungen, welche neben Cadmium Wismut, Blei, Zinn und Antimon enthalten werden hauptsächlich für die Darstellung der Clichés von Holzschnitten, als sog. Anlassbäder, d. h. zum Anlassen<sup>1)</sup> des Stahls, als Sicherheitsverschluss von Dampfkesseln, als Zahnkitt und als Schnelllot verwandt. Einer allgemeineren Benutzung des Cadmiums, welches eine bessere Farbe und grössere Zähigkeit als Zink besitzt, steht sein hoher Preis gegenüber demjenigen des Zinks im Wege.

**Erkl. 1500.** Im Handel findet sich das Cadmium meistens in ca. 90 g schweren Stäben.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1302.

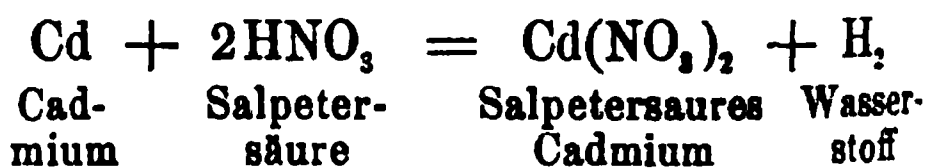


entstandenen Auflösung von Cadmiumchlorid mittelst kohlensaurem Ammon das Cadmium als Karbonat ausgefällt:



Das kohlensaure Cadmium verwandelt sich beim Glühen<sup>1)</sup> unter Kohlendioxydverlust in Oxyd (CdO) und dieses wird durch Reduktion mittelst Kohle zerlegt, wobei das reduzierte Metall in die Vorlagen überdestilliert<sup>2)</sup>.

Das metallische Cadmium stellt ein weisses, glänzendes, ziemlich weiches und dehnbares (hämmerbares) Metall von spez. Gewichte 8,6—8,7 dar. Es schmilzt bei 315—320° und siedet gegen 770°. An der Luft verändert es sich nur unbedeutend bei gewöhnlicher Temperatur, verwandelt sich jedoch beim Erhitzen in Oxyd (CdO), welches zum Teil als brauner Rauch aufsteigt. Während es von verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure nur schwierig gelöst wird, löst es sich sehr leicht in verdünnter Salpetersäure unter Bildung von salpetersaurem Cadmium im Sinne der Gleichung:



Es findet nur geringe praktische Anwendung, hauptsächlich als Bestandteil gewisser Legierungen<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1496 und 1497.

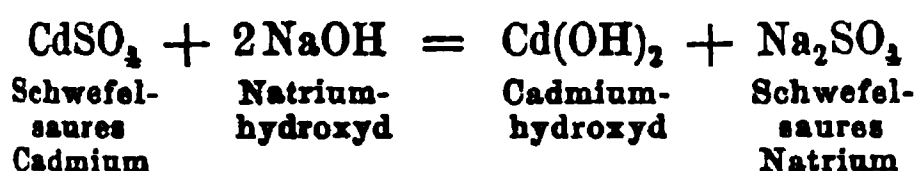
<sup>2)</sup> „ Erkl. 1498.

<sup>3)</sup> „ die Erkl. 1499 und 1500.

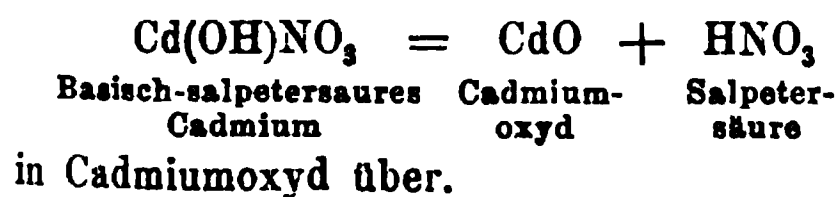


**Frage 292.** Was ist über die Darstellung und Eigenschaften der wichtigsten Cadmiumverbindungen anzuführen?

**Erkl. 1502.** Das dem Cadmiumoxyd =  $\text{CdO}$  entsprechende Hydroxyd =  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , entsteht auf Zusatz von Aetzalkalien zu den Auflösungen der Cadmiumsalze, z. B. zu einer solchen von Cadmiumsulfat gemäss der Gleichung:



**Erkl. 1504.** Das beim Erhitzen des wasserfreien Cadmiumnitrats zunächst entstehende basisch-salpetersaure Cadmium besitzt die Formel  $\text{Cd}(\text{OH})\text{NO}_3$ ; dasselbe geht bei höherer Temperatur unter Verlust von Salpetersäure gemäss der Gleichung:



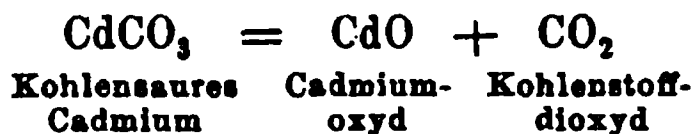
3). Das kohlensaure Cadmium oder Cadmiumkarbonat =  $\text{CdCO}_3$  entsteht<sup>6)</sup> auf Zusatz wässriger Alkalikarbonatlösungen zu den Lösungen der Cadmiumsalze, z. B. zu einer solchen von Cadmiumsulfat, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:

1) „Erkl. 1468 unter 3.

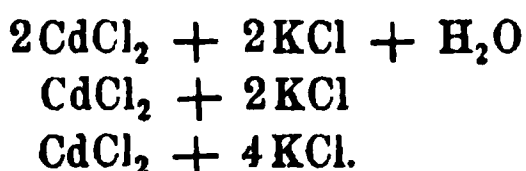
5) " " 1504.  
" " 1505.

**Erkl. 1505.** Es sei daran erinnert, dass durch doppelte Umsetzung zwischen den Zinksalzen und Alkalikarbonaten in wässriger Lösung stets basische Salze entstehen <sup>1)</sup>).

**Erkl. 1506.** Die Zersetzung des kohlensauren Cadmiums zu Cadmiumoxyd beim starken Glühen entspricht der Gleichung:



**Erkl. 1507.** Mit Chlorkalium z. B. vermag das Cadmiumchlorid folgende drei Doppelsalze zu bilden:



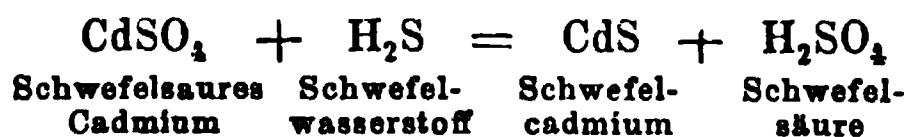
Dieselben scheiden sich beim Eindampfen einer Lösung von Chlorcadmium und Chlorkalium dem Konzentrationsgrade entsprechend nacheinander aus.

**Erkl. 1508.** Das Cadmiumbromid =  $\text{CdBr}_2$ , das Cadmiumjodid =  $\text{CdJ}_2$  und das Cadmiumfluorid =  $\text{CdF}_2$ , sind gleichfalls bekannt. Praktische Bedeutung hat von diesen Haloidsalzen nur das Jodid, welches bisweilen in der Photographie Anwendung findet.

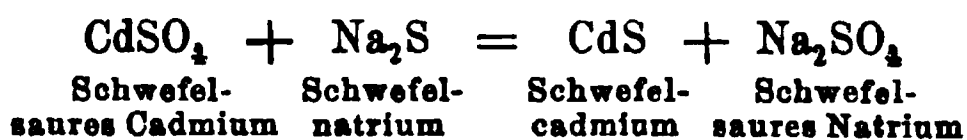
Auch die Cadmiumsalze der sauerstoffhaltigen Halogenwasserstoffsäuren sind dargestellt worden.

**Erkl. 1509.** Von Wichtigkeit ist das Schwefelcadmium oder Cadmiumsulfid =  $\text{CdS}$ , welches sich auch natürlich als sog. Greenockit findet.

Auf künstlichem Wege lässt sich dasselbe beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die neutrale oder saure Lösung eines Cadmiumsalzes erhalten. Aus schwefelsaurem Cadmium bildet es sich z. B. im Sinne der Gleichung:

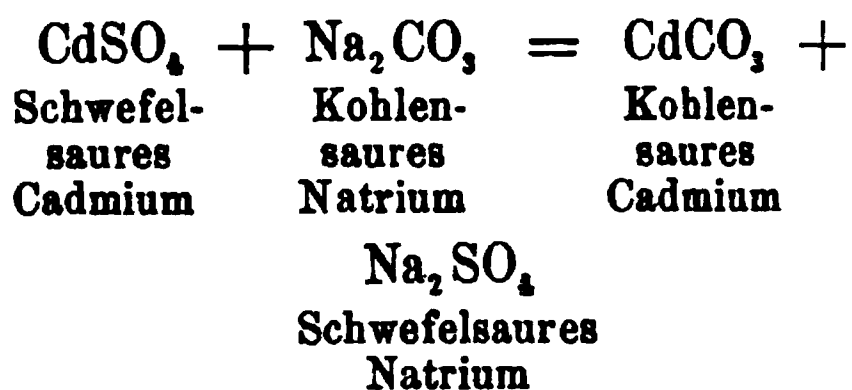


Dieses Sulfid wird auch technisch in ziemlich bedeutenden Mengen fabriziert und zwar durch Vermischen von Cadmiumsulfatlösung mit einer solchen von Schwefelnatrium, wobei es im Sinne der folgenden Gleichung entsteht:



Dasselbe bildet einen tiefgelben Niederschlag von schöner Farbe und findet sowol mit Wasser als auch mit Oel angerührt vielfach Anwendung als Malerfarbe (jaune brillant = Brillantgelb). Bisweilen dient es auch zum Färben von Toilettenseifen, sowie zur Erzeugung von Buntfeuern.

<sup>1)</sup> Siehe Antw. auf Frage 239 unter 4.

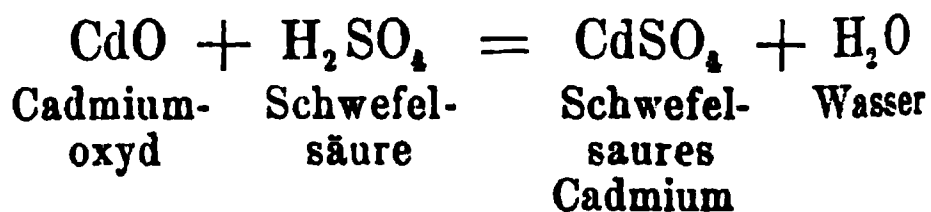


Der auf diese Weise erhaltene weisse Niederschlag stellt das neutrale Cadmiumkarbonat dar. In Wasser ist dasselbe unlöslich, in Säuren löst es sich unter Abgabe von Kohlendioxyd auf und erst bei starker Rotglut verwandelt es sich in Oxyd <sup>1)</sup>).

4). Das **Chlorcadmium** oder **Cadmiumchlorid** —  $\text{CdCl}_2$  lässt sich als wässrige Lösung beim Behandeln von metallischem Cadmium, Cadmiumoxyd, Cadmiumkarbonat oder Cadmiumsulfid mit Chlорwasserstoffsäure gewinnen.

Beim Verdunsten seiner so erhaltenen Lösungen hinterbleibt es als wasserhaltiges, in Prismen kristallisierendes Salz von der Formel =  $\text{CdCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Dasselbe verwittert an der Luft unter Verlust seines Kristallwassers und lässt sich auch durch kurzes Erhitzen in wasserfreien Zustand überführen. Ohne Kristallwasser schmilzt es leicht beim Erhitzen, verflüchtigt sich darauf und sublimiert in farblosen glänzenden Schüppchen. Mit den Chloriden der Alkali- und Erdalkalimetalle bildet es Doppelchloride <sup>2)</sup> von verschiedener Zusammensetzung <sup>3)</sup>.

5). Das **schwefelsaure Cadmium** <sup>4)</sup> oder **Cadmiumsulfat** =  $\text{CdSO}_4$  lässt sich auf einfache Weise durch Auflösen von Cadmiumoxyd in verdünnter Schwefelsäure darstellen:



Aus der eingengten Lösung scheidet sich das Sulfat <sup>5)</sup> in wasserhaltiger Form

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1506.

<sup>2)</sup> „ „ 1507.

<sup>3)</sup> „ „ 1508.

<sup>4)</sup> „ „ 1509.

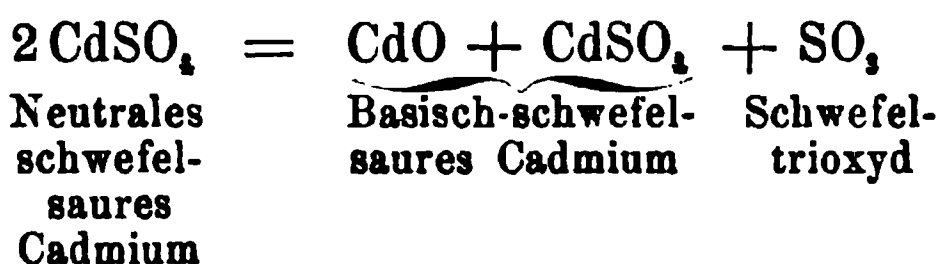
<sup>5)</sup> „ „ 1510.

**Erkl. 1510.** Die Cadmiumsalze der übrigen Säuren haben keinerlei praktische Bedeutung.

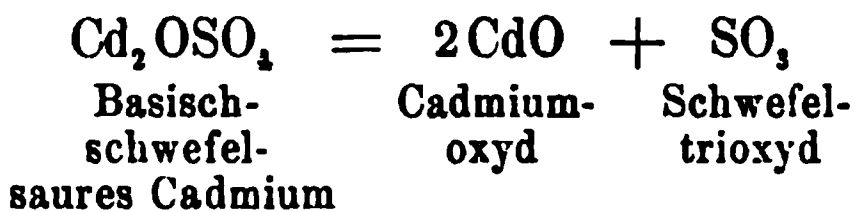
**Erkl. 1511.** Für die in Wasser löslichen Cadmiumsalze gelten folgende allgemeine Reaktionen. In der wässrigen Auflösung von schwefelsaurem Cadmium erzeugt:

- 1). Zink die Abscheidung von graugefärbtem Cadmium,
- 2). Natron oder Kalilauge einen im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag von weissem Cadmiumhydroxyd  $= \text{Cd}(\text{OH})_2$ ,
- 3). Salmiakgeist ebenfalls Fällung von Hydroxyd  $= \text{Cd}(\text{OH})_2$ , welches aber im Ueberschusse dieses Reagens leicht löslich ist,
- 4). Kohlensaures Alkali Abscheidung von weissem neutralem Cadmiumcarbonat  $= \text{CdCO}_3$ , welches in überschüssigem kohlensaurem Kali und Natron unlöslich ist, von Ammonkarbonat — besonders bei Gegenwart von Salmiakgeist — dagegen leicht gelöst wird.
- 5). Schwefelwasserstoff einen Niederschlag von gelbem Cadmiumsulfid  $= \text{CdS}$ .

und von der Zusammensetzung:  $3 \text{CdSO}_4 + 8 \text{H}_2\text{O}$  aus. In Wasser ist es leicht löslich, beim Erhitzen verliert es gegen  $100^\circ$  5 Moleküle und den Rest des Kristallwassers beim schwachen Glühen, ohne dass im letzteren Falle ein basisches Salz unter Verlust von Säure zugleich gebildet wird. Erst durch anhaltendes starkes Glühen entweicht ein Teil des Schwefeltrioxyds, indem gemäss der Gleichung:



basisch-schwefelsaures Cadmium ( $\text{Cd}_2\text{OSO}_4 = \text{CdO} + \text{CdSO}_4$ ) zurückbleibt, aus welchem schliesslich auch das zweite Molekül Schwefeltrioxyd entweicht, so dass reines Cadmiumoxyd an letzter Stelle erhalten wird:



Mit den Sulfaten der Alkali- und Erdalkalimetalle vermag es eine Reihe charakteristischer Doppelsalze zu bilden, welche denen des Zinks und Magnesiums analog sind <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1511.

## IX. Ueber das Kupfer.

Symbol = Cu. Atomgewicht = 63. Zweiwertig.

### Ueber die Darstellung und Eigenschaften des metallischen Kupfers.

**Frage 293.** Auf welche Weise wird metallisches Kupfer gewonnen?

**Erkl. 1512.** Das Kupfer gehört zu den auf der Erde am weitverbreitetsten vorkommenden Elementen. Schon seit den ältesten Zeiten, vor dem Eisen, ist es bekannt gewesen und diente hauptsächlich zur Herstellung der Waffen und Schneidewerkzeuge. Da es hauptsächlich von der Insel Cyprien zu den alten Griechen und Römern gelangte, so wurde es als aes cyprium (vom lateinischen aes = Erz, also cyprisches Erz) genannt, auf welche Bezeichnung der jetzt

**Antwort.** Die zur Gewinnung des Kupfers <sup>1)</sup> aus den Erzen angewandten Verfahren sind nach der Beschaffenheit der letzteren und nach den darin enthaltenen Beimengungen sehr verschieden. Zweckmässig kann man unterscheiden:

- a). Gewinnung des Kupfers aus den oxydischen d. h. sauerstoffhaltigen Erzen,

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1512 und 1513.

allgemeine Name: Kupfer zurückzuführen ist. Dass es bei den Alchymisten als Venus bezeichnet wurde und die kurze Bezeichnung ♀ trug, ist bereits in Erklärung 62, Bd. I erwähnt.

**Erkl. 1513.** Ueber das Vorkommen des Kupfers in der Natur sei folgendes erwähnt: Gediegen findet es sich in bedeutenden Mengen teils in Form von Platten, teils baumförmig, teils kristallisiert in Schweden, Sibirien, China, Japan, hauptsächlich aber am nordamerikanischen Lake superior. Wichtiger sind die Kupfererze, da dieselben vorwiegend für die hüttenmännische Gewinnung des Kupfers von grösster Bedeutung sind. Dahin gehören:

1). Rotkupfererz =  $\text{Cu}_2\text{O}$ , welches in Oktaedern kristallisiert oder derb vorkommt (England, Australien) und zu welchem auch das Ziegelerz zu rechnen ist, welches ein durch Eisenhydroxyd verunreinigtes Kupferoxyd darstellt.

2). Kupferlasur =  $2\text{CuCO}_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2$ , welche blaue bis schwarzblaue Farbe besitzt, bald in schiefen rhombischen Prismen kristallisierend, bald in kugeligen Ausbildungen, bald derb, bald erdig auftritt und hauptsächlich in Sibirien und England (Cornwallis) gefunden wird.

3). Malachit =  $\text{CuCO}_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2$  grün von Farbe in ähnlicher Ausbildung wie die Lasur und meist mit letzterer zusammen vorkommend. Die Hauptfundstätte ist der Ural.

4). Kupferglanz =  $\text{Cu}_2\text{S}$ , welcher sich kristallisiert oder amorph findet, schwarzgrüne Farbe und Metallglanz besitzt; derselbe kommt hauptsächlich in China vor wie auch

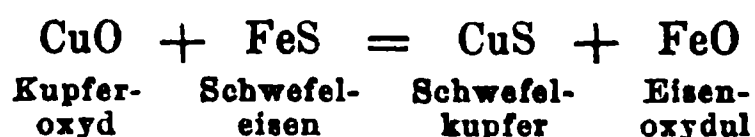
5). das Buntkupfererz =  $3\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{S}_3$ , welches teils oktaedrisch, hauptsächlich aber amorph (gemengt mit Kupferglanz) vorkommt.

6). Kupferkies =  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{S}_3$ , welcher tetragonale Oktaeder bildet oder amorph vorkommt, gelbe Farbe besitzt und das verbreitetste Kupfererz darstellt; in Europa bildet es das Haupterz für die Gewinnung des Kupfers.

Ausserdem sind zu erwähnen: 7) die Fahlerze, welche ausser Halbschwefelkupfer =  $\text{Cu}_2\text{S}$  noch Arsen, Antimon, Eisen und Silber enthalten.

**Erkl. 1514.** Bei dem Rösten entstehen auch Sulfate wie  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{FeSO}_4$ , welche aber beim nachfolgenden Niederschmelzen wieder reduziert werden.

**Erkl. 1515.** Das beim Rösten gebildete Eisenoxyd wird beim Niederschmelzen zu Oxydul reduziert, welches sich mit dem Siliciumdioxid der Schlacke vereinigt, während das entstandene Kupferoxyd nicht in die Schlacke geht, da sich dasselbe mit dem Schwefeleisen zu Schwefelkupfer und Eisenoxydul umsetzt entsprechend der Gleichung:



b). Gewinnung desselben aus den kiesigen d. h. schwefelhaltigen Erzen.

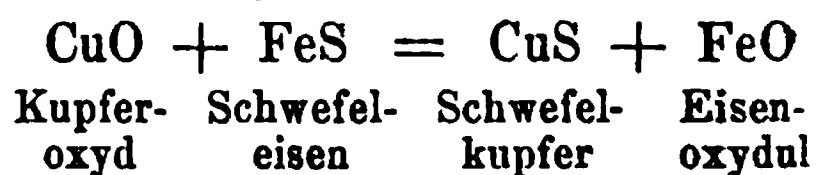
Ausserdem kommt noch in Frage:

c). Gewinnung des Kupfers auf nassem Wege (sog. hydrometallurgische Kupfergewinnung).

1). Die Abscheidung des Kupfers aus den oxydischen oder sauerstoffhaltigen Erzen (Rotkupfererz, Malachit und Lasur) ist der am wenigsten schwierige Prozess. Die Erze werden mit Kohle gemengt und in Schachtöfen geschmolzen unter Zusatz von schlackenbildenden Substanzen. In diesem Falle wirken der Kohlenstoff und das zunächst gebildete Kohlenstoffmonoxyd reduzierend auf die oxydhaltige Erzmasse ein und das reduzierte Metall sinkt langsam nieder und wird in besonderen, am unteren Ende des Ofens befindlichen Vertiefungen aufgesammelt.

2). Weit umständlicher ist dagegen die Isolierung, das sogen. Ausbringen des Kupfers aus den kiesigen oder geschwefelten Erzen, sowohl weil das Eisen und der Schwefel beseitigt als auch das meist darin enthaltene Silber zugleich gewonnen werden muss. Die betreffenden Erze werden zunächst unter Zutritt von atmosphärischer Luft geröstet<sup>1)</sup>, wobei etwa vorhandenes Arsen und Antimon sowie ein Teil des Schwefels sich verflüchtigen, indem zugleich ein Teil des geschwefelten Kupfers in Oxyd =  $\text{CuO}$  verwandelt wird und das Schwefeleisen =  $\text{FeS}$  zum Teil in Eisenoxyd =  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  übergeht.

Die so erhaltene Röstmasse<sup>2)</sup> wird nun mit kieselensäurehaltigem Material und Kohlen in Schachtöfen verschmolzen („niedergeschmolzen“). Das beim Rösten entstandene Kupferoxyd setzt sich hierbei mit dem Schwefeleisen, welches nicht in Oxyd verwandelt worden ist, gemäss der Gleichung:



in Schwefelkupfer und Eisenoxydul um. Letzteres vereinigt sich aber weiter mit

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1514.

<sup>2)</sup> „ „ 1515.

**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

**Bemerkt sei hier nur:**

- 1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.**
- 2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.**
- 3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.**
- 4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem Abonnementspreise von 25 Pfg. pro Heft.**
- 5). Die Reihenfolge der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.**
- 6). Das Werk enthält Alles, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.**
- 7). Das Werk ist ein praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch für Lehrer und Examinatoren, das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch für Fachleute und Techniker jeder Art.**
- 8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.**

---

**Das vollständige**

## **Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte**

**kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.**

---

**Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.**

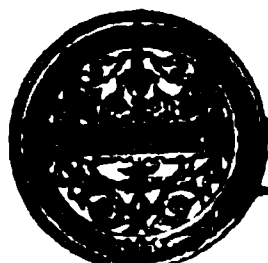




1103. Heft.

Preis  
des Heftes  
**25 Pf.**

Chemie  
und chemische Technologie.  
Zweiter Band.  
Forts. v. Heft 1043. — Seite 465—480.



**Vollständig gelöste  
Aufgaben-Sammlung**

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —  
mit  
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten  
erläutert durch

**viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,**  
aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für  
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.  
zum einzig richtigen und erfolgreichen  
Studium, zur Forthilfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung  
der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von  
**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse  
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

**Chemie und chem. Technologie**

Zweiter Band.

Nach dem System Kleyer bearbeitet  
von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Forts. v. Heft 1043. — Seite 465—480.

**Inhalt:**

Ueber das Kupfer. — Ueber die Verbindungen des Kupfers. — Ueber das Gallium. — Ueber die Darstellung und Eigenschaften des Galliums. — Ueber die Verbindungen des Galliums. — Ueber das Indium. — Ueber die Darstellung und Eigenschaften des metallischen Indiums. — Ueber die Verbindungen des Indiums. Ueber das Blei. — Ueber die Gewinnung, die Eigenschaften und Verwertung des Bleies im allgemeinen.

Stuttgart 1892.

Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann  
durch jede Buchhandlung bezogen werden.

**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

---

# PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Hefen zu dem billigen Preise von 25  $\mathfrak{S}$  pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Hefen für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Pre-gymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teils der mathematischen Disciplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit übrig bleibt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehalten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

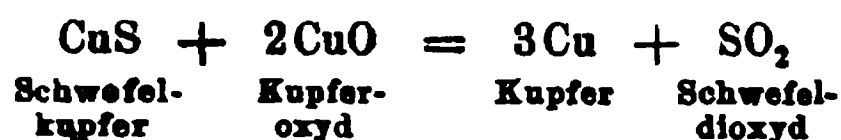
Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapital lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

**Stuttgart.**

**Die Verlagshandlung.**

und da Schwefelkupfer und Kupferoxyd bei höherer Temperatur im Sinne der Gleichung:



unter Bildung von metallischem Kupfer und unter Entweichen von Schwefeldioxyd auf einander einwirken.

**Erkl. 1516.** Da, wo silberhaltige Kupfererze zur Verwendung kommen und der Gehalt der selben an Silber die Abscheidung des letzteren lohnend erscheinen lässt, wird meist vor dem Garmachen das Entsilbern vorgenommen. Zu diesem Zwecke wird das Schwarzkupfer mit Blei zusammengeschmolzen und die so erhaltene geschmolzene Kupferbleisilber-Legierung in einzelne Scheiben gegossen. Letztere werden zunächst langsam erkalten gelassen, um eine Entmischung der Legierung zu bewirken, insofern als bei allmählicher Abkühlung diese Masse sich in bleihaltiges Kupfer und silberhaltiges Blei trennt, und dann auf besonderen Gerüsten zwischen Kohlen so lange erhitzt, bis das leichter schmelzende, silberhaltige Blei von dem schwerer schmelzbaren bleihaltigen Kupfer völlig abgetropft ist. Das bei dieser Operation, dem sog. Saigern, abfließende silberhaltige Blei wird in besonderen Gruben gesammelt und durch das sog. Abtreiben das Silber isoliert, wovon bei letzterem Metalle noch die Rede sein wird.

Wie leicht einzusehen, sind mit dem geschilderten Saigerprozesse grosse Verluste verknüpft; aus diesem Grunde wendet man vielfach zur Abscheidung des Silbers aus dem Schwarzkupfer auch das sog. Amalgamationsverfahren an, welches gleichfalls beim Silber besprochen wird.

**Erkl. 1517.** Die Gewinnung des Kupfers auf trockenem Wege ist immerhin recht umständlich und sehr kostspielig, besonders konnten an Kupfer arme Erze überhaupt nicht verarbeitet werden, wofern nicht deren Gehalt an Silber eine lohnende Verhüttung ermöglichte. Da seit dem letzten Jahrzehnt die Säuren wegen ihres niederen Preises mehr und mehr Verwendung im grossen gefunden haben, so hat man dieselben auch benutzt, um — auf nassem Wege — aus den kupferärmeren Erzen, und zwar aus den geschwefelten nach voraufgegangenem Rösten, das Kupfer mittelst Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure zu entziehen. Aus der erhaltenen Lösung des Kupferchlorids oder Kupfersulfats wird das Kupfer dann mittelst Eisenabfälle niedergeschlagen und das so gewonnene Kupfer als Cementkupfer in den Handel gebracht. (S. Erkl. 1518.)

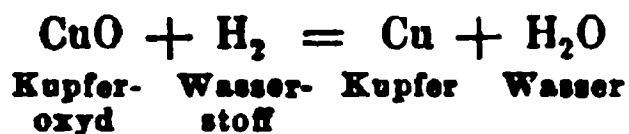
Man unterscheidet diese Gewinnung des Kupfers auf nassem Wege als sog. hydrometallurgische Kupfergewinnung von derjenigen, welche auf trockenem Wege bewerkstelligt wird.

den kieselsäurehaltigen Zuschlägen zu kiesel-sauren Eisensalzen, die sich der Schlacke beimengen und auf diese Weise beseitigt werden, während das geschmolzene Erz, der „Stein“ reicher an Schwefelkupfer geworden ist, als das verhüttete Erz.

Der Stein wird von neuem geröstet und darauf unter kieselsäurehaltigen Zuschlägen niedergeschmolzen, wodurch ein an Schwefelkupfer noch reicherer Stein gewonnen wird. Da nun bei fortgesetztem Rösten und Niederschmelzen desselben Steins schliesslich die vorhandene Menge des Schwefeleisens zur völligen Umwandlung des Kupferoxyds in Schwefelkupfer nicht mehr ausreicht, so enthält nach mehreren derartigen Operationen der Stein auch metallisches Kupfer, da das Kupferoxyd beim Niederschmelzen von der Kohle reduziert wird. Das auf diese Weise entstandene kupfer- und schwefelkupferhaltige Produkt heisst in der Technik „Schwarzkupfer“. Letzteres wird einer Oxydationsschmelze unterworfen und dadurch von allen denjenigen Metallen wie Eisen, Blei, Nickel u. s. w., welche leichter als Kupfer oxydierbar sind, befreit. Diese Operation, das sogen. „Garmachen des Schwarzkupfers“ wird entweder auf Herden oder in Flammenöfen vorgenommen<sup>1)</sup>, indem das Schwarzkupfer in mit Thon und Kohle ausgefütterten halbkugeligen Vertiefungen des Herdes bzw. des Ofens unter einer Decke von Kohlen vermittelt eines Gebläses geschmolzen und zuletzt die Gebläseluft gegen die Oberfläche der Schmelzmasse gerichtet wird, wodurch obige Oxydation ermöglicht wird. Wenn das Kupfer völlig gar ist, werden die obenaufschwimmenden Schlacken abgehoben und die Schmelze durch Aufspritzen von Wasser erhärtet. Das so erhaltene scheibenförmige Garkupfer kommt in den Handel als Rosettenkupfer mit einem Gehalt von 98—99% Kupfer. Da dasselbe Kupferoxydul enthält und daher weder schmiedbar noch walzbar ist, so wird es einer weiteren

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1516.

**Erkl. 1518.** Ausser dem technischen Kupfer (Rosetten- und Cementkupfer) ist noch das chemisch reine Kupfer zu erwähnen. Dieses wird entweder durch Zersetzung von reinem Kupferoxyd mittelst Wasserstoffgas bei Rotglut, entsprechend der Gleichung:



oder durch elektrolytische Zersetzung wässriger Kupfersulfatlösungen gewonnen.

**Frage 294.** Welche Eigenschaften sind für das metallische Kupfer charakteristisch?

**Erkl. 1519.** Das Kupfer ist das einzige rotgefärbte Metall. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass es eigentlich hell gelbroth gefärbt ist und die dunkelrote — gewöhnlich kupferrot genannte — Farbe von einem dünnen Ueberzuge von Kupferoxydul =  $\text{Cu}_2\text{O}$  herrührt.

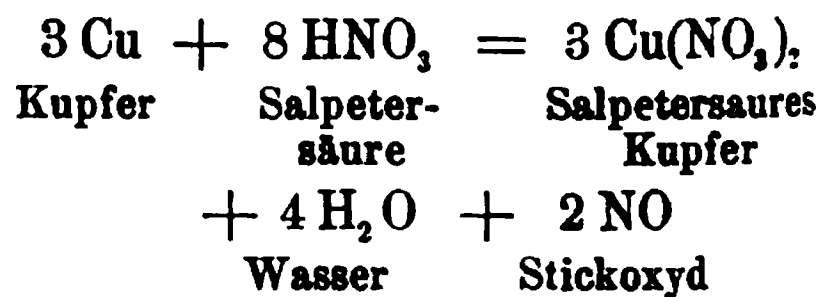
**Erkl. 1520.** Das Kupfer besitzt im geschmolzenen Zustande die Eigenschaft, Gase zu absorbieren und diese beim Abkühlen kurz vor dem Erstarren wieder zu verlieren. Aus diesem Grunde zeigen grössere an der Luft geschmolzene Kupfermassen vor dem Festwerden eine eigentümliche Erscheinung, indem die eingeschlossenen Luftteilchen entweichen und zwar mit solcher Heftigkeit, dass unter Zischen selbst Metallteilchen mitgerissen werden. Diese Erscheinung heisst Spritzen oder Spratzen, und das dabei losgetrennte Kupfer wird als Spritzkupfer bezeichnet. Auf diese Eigentümlichkeit des geschmolzenen Kupfers ist ferner das Blasigwerden des Kupfers beim Erstarren zurückzuführen.

**Erkl. 1521.** Aehnlich wie von verdünnter Salz- und Schwefelsäure wird das metallische Kupfer auch von organischen Säuren bei Luftzutritt langsam aufgelöst. Dieses Verhalten ist von grösster Wichtigkeit für die Haushaltschemie, weil man ohne jede Gefahr in blank gescheuerten, also oxydfreien, kupfernen Kesseln saure Speisen wohl kochen, aber auf keinen Fall erkalten lassen darf. Da beim Kochen durch den entweichenden Wasserdampf die Luft von den kupfernen, mit den sauren Speisen in Berührung gekommenen Kesselwänden ferngehalten wird, so kann eine Lösung von Kupfer nicht eintreten, was aber beim Erkaltenlassen der Fall ist. Alle in Wasser löslichen Kupfersalze besitzen aber giftige Eigenschaften für den menschlichen Organismus.

**Erkl. 1522.** Ueber die Darstellung von Stickstoffdioxyd oder Stickoxyd =  $\text{NO}$  aus metallischem Kupfer und Salpetersäure vergl. Bd. I Antwort auf Frage 181 und Exp. 95.

Operation, dem „Hammergarmachen“, unterworfen und zwar auf einem Herde mit Kohlen so lange verschmolzen, bis eine Probe sich hämmern lässt, bis also das Kupfer hammergar geworden<sup>1)</sup> ist.

**Antwort.** Das Kupfer besitzt in metallischem Zustande eine rote Farbe<sup>2)</sup>, starken Glanz und das spezifische Gewicht 8,9. Es ist schweisssbar, sehr geschmeidig und dehnbar, so dass es zu feinem Draht ausgezogen und zu dünnen Blättchen ausgewalzt oder ausgeschlagen werden kann. An trockener Luft ist es vollkommen beständig, bedeckt sich aber in feuchter und kohlendioxydhaltiger Atmosphäre mit einer grünen Schicht von basischkohlensaurem Kupfer, sogen. Grünspan. Beim Erhitzen überzieht es sich mit einer roten Decke von Oxydul =  $\text{Cu}_2\text{O}$ , bei stärkerem Erhitzen mit einer solchen von schwarzem oxydulhaltigen Kupferoxyd, dem sogen. Kupferhammerschlag. Gegen  $1054^\circ$  schmilzt es<sup>3)</sup> und im Knallgasgebläse lässt es sich verdampfen. Von den verdünnten Säuren (Salz- und Schwefelsäure) wird das Kupfer nicht<sup>4)</sup> verändert, sofern Luftzutritt an die von der Säure berührten Stellen ausgeschlossen ist, während andernfalls das Kupfer Oxydation erleidet und als Oxyd von den Säuren leicht gelöst wird. Ganz ähnlich ist sein Verhalten gegen Salmiakgeist. In verdünnter, selbst kalter Salpetersäure löst es sich unter Entwicklung von Stickoxyd<sup>5)</sup> auf, gemäss der Gleichung:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1517.

<sup>2)</sup> „ „ 1519.

<sup>3)</sup> „ „ 1520.

<sup>4)</sup> „ „ 1521.

<sup>5)</sup> „ „ 1522.

**Erkl. 1523.** Die Bildung von Schwefeldioxyd aus Kupfer mittelst Schwefelsäure ist bereits in Bd. I Antwort auf Frage 538 besprochen.

**Erkl. 1524.** Die Festigkeit des metallischen Kupfers geht wohl am besten daraus hervor, dass ein nur 2 mm dicker Kupferdraht erst bei einer Belastung von 240 kg reisst.

**Erkl. 1525.** Ueber die Verwendung des Kupfers als Bestandteil unserer Scheidemünzen vergl. Erkl. 1490.

**Erkl. 1526.** Das Messing ist bereits in den Erkl. 1487—1489, die Bronze in Erkl. 1491 und das Neusilber in Antw. auf Frage 286 charakterisiert.

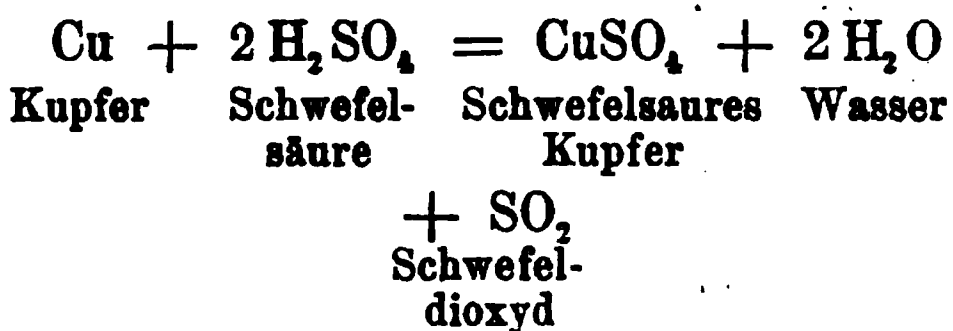
**Erkl. 1527.** Sehr dünnes Kupferblech aus möglichst reinem Metall gewalzt dient zur Fabrikation der Zündhütchenhüllen.

**Erkl. 1528.** Das Kupfer befindet sich im Handel entweder als Rosettenkupfer, in Scheiben, in Blöcken oder in Platten

Am schönsten, und von den Messingfabrikanten und Kupferdrahtarbeitern am gesuchtesten ist das russische, sowie das schwedische Kupfer. Das deutsche Produkt ist ähnlich dem amerikanischen weniger rein und zu feineren Arbeiten weniger geeignet.

**Erkl. 1529.** Ueber den Kupfervitriol vergl. Antwort auf Frage 296 unter 5.

Von heisser konzentrierter Schwefelsäure wird es gleichfalls gelöst und zwar unter Freiwerden von Schwefeldioxyd<sup>1)</sup>, dessen Bildung im Sinne der nachstehenden Gleichung erfolgt:



Das Wasser wird von dem Kupfer erst bei heller Rotglut, aber stets nur in geringer Menge zerlegt; selbst bei Gegenwart von Schwefelsäure übt es keinerlei Wirkung auf Wasser aus.

Das Kupfer findet infolge seiner schätzbaren Eigenschaften, wie Beständigkeit, Dehnbarkeit und Festigkeit<sup>2)</sup> eine äusserst vielseitige Anwendung; es dient hauptsächlich:

- 1). zur Herstellung von Münzen<sup>3)</sup>,
- 2). zur Fabrikation der verschiedenartigsten Gerätschaften (Hausgerät, Destillierblasen, Blech, Draht u. s. w.)
- 3). als Bestandteil sehr zahlreicher Legierungen (Messing, Bronze, Neusilber<sup>4)</sup>),
- 4). zur Darstellung sehr vieler technisch wichtiger Präparate (Kupfervitriol, Grünspan u. s. w.)<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1523.

<sup>2)</sup> „ „ 1524.

<sup>3)</sup> „ „ 1525.

<sup>4)</sup> „ „ 1526, 1527 und 1528.

<sup>5)</sup> „ „ 1529.

## 119). Ueber die Verbindungen des Kupfers.

**Frage 295.** Was ist im allgemeinen über die Verbindungen des Kupfers anzuführen?

**Erkl. 1530.** Die beiden Verbindungen: Vierfachkupferoxyd =  $\text{Cu}_4\text{O}$  und Kupferdioxyd oder Kupfersuperoxyd =  $\text{CuO}_2$ , welche sich der Kupferoxydul- bzw. Kupferoxydreihe nicht unterordnen lassen, sind ziemlich unbeständig, nicht eingehend erforscht und ohne praktische Bedeutung.

**Antwort.** Das Kupfer<sup>1)</sup> vermag zwei Reihen von Verbindungen zu bilden:

a). Kupferoxydul- oder Cuproverbindungen, welche der allgemeinen Formel:  $\text{Cu}_m$  ( $m$  = einwertiges Element) entsprechen,

b). Kupferoxyd- oder Cupriverbindungen, deren Zusammensetzung sich durch die Formel:  $\text{Cu}_m$  ausdrücken lässt.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1530.



**Frage 296.** Was ist über die Darstellung und Eigenschaften der wichtigsten Kupferoxydulverbindungen bemerkenswert?

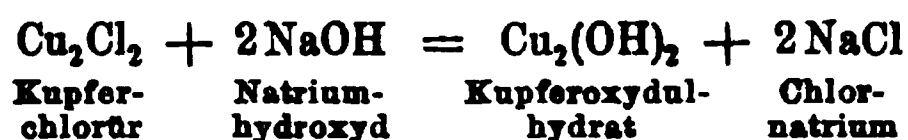
**Erkl. 1531.** Die Existenz einer aus Kupfer- und Wasserstoff bestehenden Verbindung, des sog. Kupferwasserstoffs  $= \text{Cu}_2\text{H}_2$ , welcher dem Kupferoxydul  $\text{Cu}_2\text{O}$  entspräche, ist nicht völlig sicher erwiesen.

**Erkl. 1532.** Natürlich findet sich das Kupferoxydul als Rotkupfererz und mit Eisenhygemenget unter dem Namen Ziegelerz.

**Erkl. 1533.** Die beim Glühen eines Gemenges von Kupferchlorid und Soda entstandene Schmelze hinterlässt nach wiederholtem Auslaugen mit Wasser das Kupferoxydul als ein rotes Pulver.

**Erkl. 1534.** Auch von Salmiakgeist wird das Kupferoxydul farblos gelöst, und auf diese Eigenschaft des ersteren ist auch die Fähigkeit desselben zurückzuführen, Kupfer bei Luftzutritt allmählich aufzulösen, indem nicht das letztere als solches sondern erst das durch die oxydierenden Wirkungen des atmosphärischen Sauerstoffs gebildete Oxydul gelöst wird.

**Erkl. 1535.** Das dem Oxydul  $= \text{Cu}_2\text{O}$  entsprechende Oxydulhydrat oder Cuprohydrat  $= \text{Cu}_2(\text{OH})_2$  scheidet sich auf Zusatz von Alkalilauge zu dem in Salzsäure gelösten Chlorür aus und entsteht hierbei im Sinne der Gleichung:



Dasselbe bildet ein gelbes Pulver, verwandelt sich an der Luft aber sofort in Kupferoxydulhydrat oder Cuprihydrat.

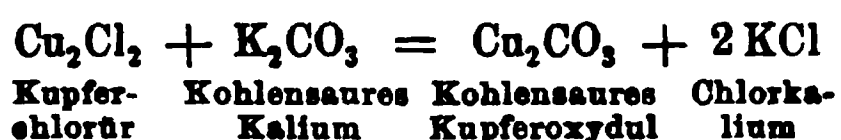
**Erkl. 1536.** Die Kupferoxydulsalze sind zum Teil nicht eingehend untersucht; dieselben sind teils farblos, teils gelb oder rot gefärbt, und zeigen gegen die üblichen Reagentien das folgende Verhalten:

In einer salzsauren Lösung des Kupferchlorürs erzeugt:

1.) Kali- oder Natronlauge einen Niederschlag von gelbem Oxydulhydrat (vgl. vorstehende Erklärung).

2.) Salmiakgeist oder kohlensaures Ammon keine Fällung, sondern nur Blaufärbung.

3.) Kalium- oder Natriumkarbonat, Abscheidung von gelbem, kohlensaurem Kupferoxydul:

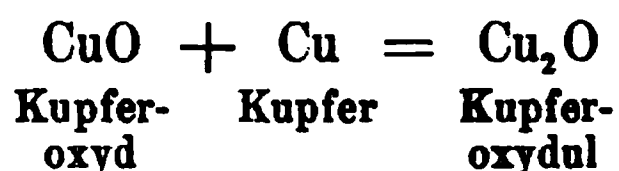


**Antwort.** Von praktischer Bedeutung sind folgende Kupferoxydulverbindungen<sup>1)</sup>:

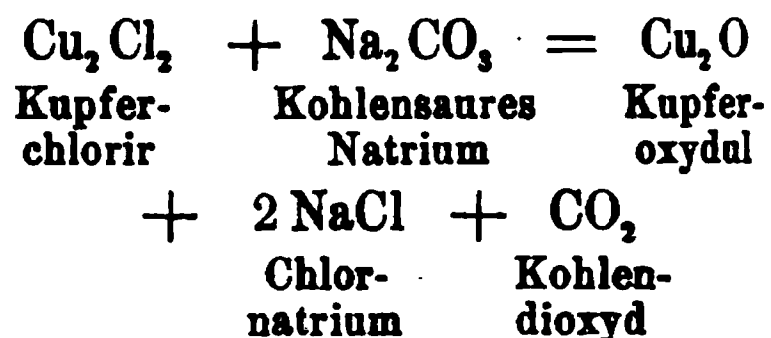
a). Kupferoxydul  $= \text{Cu}_2\text{O}$ ,

b). Kupferchlorür  $= \text{Cu}_2\text{Cl}_2$ .

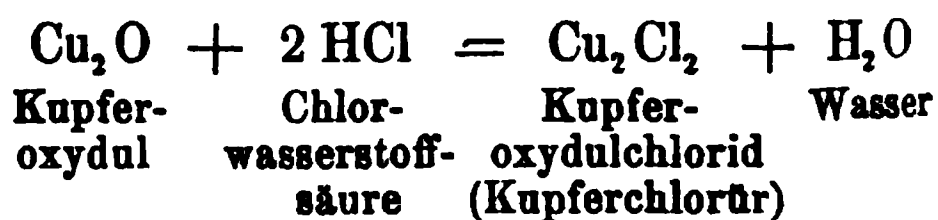
1). Das Kupferoxydul oder Cuprooxyd  $= \text{Cu}_2\text{O}$ , welches natürlich vorkommt<sup>2)</sup>, lässt sich durch Glühen von Kupferoxyd und metallischem Kupfer (Kupferfeile) entsprechend der Gleichung:



oder durch Schmelzen von Kupferchlorür (5 Teile) mit Soda (3 Teile) gemäss der Gleichung<sup>3)</sup> gewinnen:



Dasselbe bildet ein besonders in feiner Verteilung karminrotes Pulver, welches sich an der Luft nicht verändert. Von Wasser wird es gar nicht, von Salmiakgeist dagegen leicht gelöst<sup>4)</sup>. Gegen Säuren zeigt es das folgende Verhalten: Während es sich in den Halogenwasserstoffsäuren unter Ueberführung in lösliche Kupferoxydulhaloidsalze<sup>5)</sup> löst, in Salzsäure z. B. entsprechend der Gleichung:



wird es von den meisten sauerstoffhaltigen Säuren zwar auch gelöst, aber unter gleichzeitiger Abscheidung von metallischem Kupfer und Bildung von Oxydsalz, z. B. von Schwefelsäure im Sinne der Gleichung:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1531.

<sup>2)</sup> „ „ 1532.

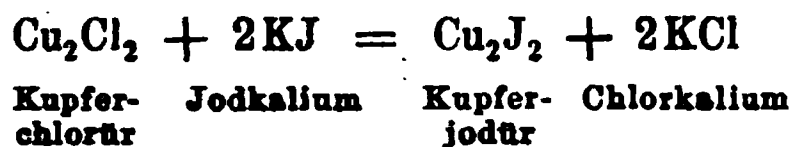
<sup>3)</sup> „ „ 1533.

<sup>4)</sup> „ „ 1534.

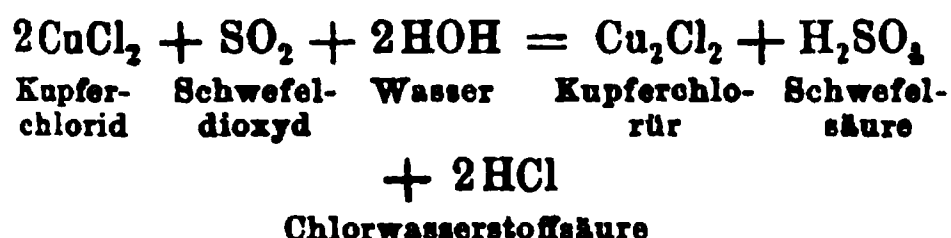
<sup>5)</sup> „ „ 1535 und 1536.



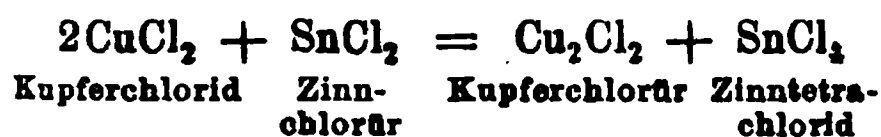
4). Kaliumjodid einen Niederschlag von weissem Kupferjodür, welches sich gemäss der Gleichung bildet:



**Erkl. 1537.** Die Umwandlung des Kupferchlorids in Kupferchlorür durch Einleiten von Schwefeldioxydgas in die Lösung des ersteren entspricht der Gleichung:



**Erkl. 1538.** Lösungen von Zinnchlorür und Kupferchlorid reagieren auf einander im Sinne der Gleichung:



**Erkl. 1539.** Ueber die leichte Absorption des Kohlenstoffmonoxyds durch salzsaure Kupferchlorürlösungen vergl. Antwort auf Frage 298, Bd. I.

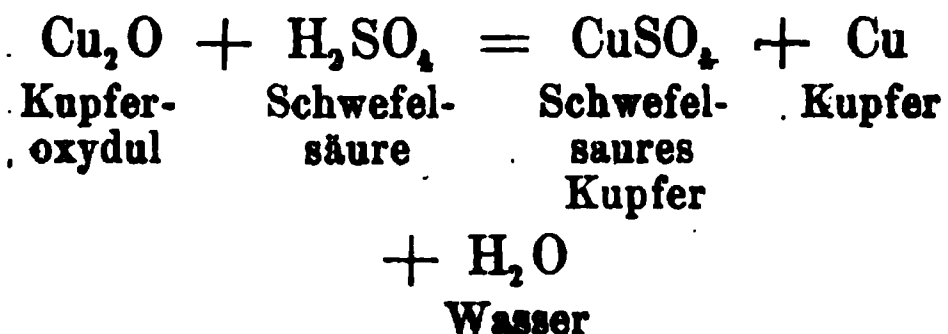
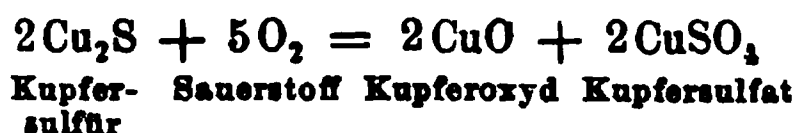
**Erkl. 1540.** Die übrigen Kupferoxydulsalze wie Kupferjodür =  $\text{Cu}_2\text{J}_2$ , schwefligsaures Kupferoxydul =  $\text{Cu}_2\text{SO}_3$ , haben nur untergeordnete Bedeutung.

**Erkl. 1541.** Von Wichtigkeit ist das dem Kupferoxydul =  $\text{Cu}_2\text{O}$  entsprechende Kupfersulfür, Cuprosulfid oder Halbschwefelkupfer, weil es die beständigste Schwefelkupferverbindung ist. Dasselbe bildet den natürlich vorkommenden Kupferglanz =  $\text{Cu}_2\text{S}$  und kommt ferner zusammen mit Eisensesquisulfid in den Mineralien Buntkupfererz =  $3\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{S}_3$  und Kupferkies =  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{S}_3$  vor.

Künstlich lässt es sich durch Zusammenreiben von fein verteiltem Kupfer (4 Teile) mit Schwefel (1 Teil) darstellen, wobei meist die Vereinigung unter bis zum Glühen gesteigerter Selbsterwärmung vor sich geht.

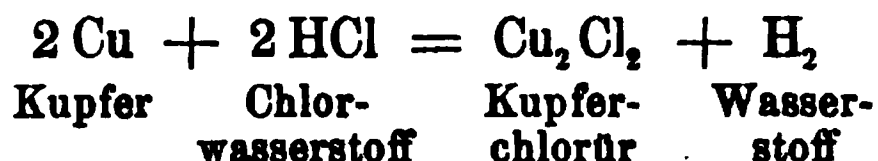
Technisch wird es ferner aus Kupferabfällen durch Glühen im Schwefeldampfe gewonnen und dient dann als Ausgangsmaterial für die Herstellung von schwefelsaurem Kupfer.

Dasselbe bildet ein schwarzgraues, weiches Pulver, ist beim Glühen unter Luftabschluss beständig, wird von Wasserstoff bei hoher Temperatur nicht in Kupfer verwandelt, geht aber beim Erhitzen an der Luft leicht in ein Gemenge von Kupferoxyd und Kupfersulfat über, gemäss der Gleichung:

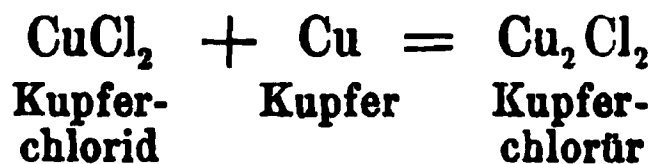


Beim Erhitzen an der Luft geht es unter Sauerstoffaufnahme ins Oxyd über.

2). Das Kupferchlorür oder Cuprochlorid =  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  lässt sich unter anderem durch Glühen von metallischem Kupfer in trockenem Chlorwasserstoffgase gemäss der Gleichung:



sowie durch Reduktion aus Kupferchlorid =  $\text{CuCl}_2$  erhalten. Eine wässrige neutrale Lösung der letzteren Verbindung liefert beim Behandeln mit metallischem Kupfer glatt das Chlorür, welches sich im Sinne der Gleichung gebildet hat:



In ähnlicher Weise wirken Schwefeldioxydgas<sup>1)</sup>, sowie Zinnchlorür<sup>2)</sup> auf Kupferchloridlösungen ein.

Das Kupferchlorür bildet ein weisses glänzendes, aus tetraedrischen Krystallen bestehendes Pulver, welches bei 430° schmilzt und gegen 1000° destilliert. In Wasser ist es unlöslich, in Salzsäure sowie Salmiakgeist jedoch leicht löslich. An der Luft nimmt es rasch eine grüne Farbe an, indem unter Sauerstoffaufnahme basisches Kupferchlorid gebildet wird. In salzsaurer Lösung vermag es leicht und reichlich Kohlenstoffmonoxyd<sup>3)</sup> zu absorbieren. Auch mit Ammoniak liefert es Doppelverbindungen<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1537.

<sup>2)</sup> " " 1538.

<sup>3)</sup> " " 1539.

<sup>4)</sup> " " 1540 und 1541.

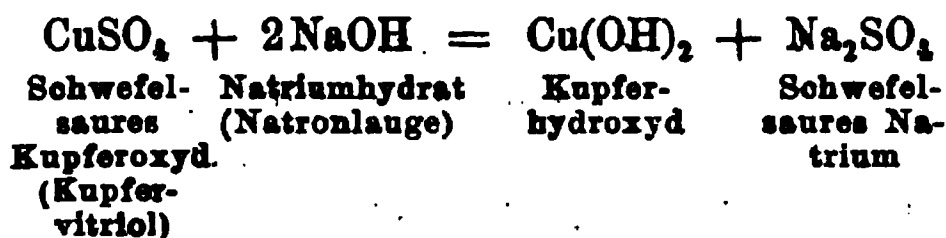
**Frage 297.** Was ist über die wichtigsten Kupferoxydverbindungen hinsichtlich ihrer Gewinnung und Eigenschaften anzuführen?

**Erkl. 1542.** Kupferoxyd kommt natürlich am Lake superior in Nordamerika unter der Bezeichnung: Kupferschwärze in braunschwarzen Massen vor.

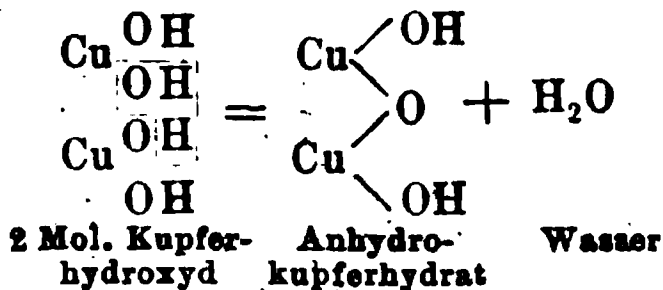
**Erkl. 1543.** Gewöhnlich wird das Kupferoxyd — auch für elementaranalytische Zwecke — durch Auflösen von metallischem Kupfer in reiner Salpetersäure, durch Eindampfen der so erhaltenen Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd in einer Schale bis zur Trockne und darauf folgendes Glühen des Rückstandes (wasserfreien Nitrates), bis keine roten Dämpfe mehr entweichen, gewonnen.

Nach diesem Verfahren erhält man dasselbe als zusammengesinterte schwarze Masse.

**Erkl. 1544.** Das Kupferhydroxyd oder Cuprihydroxyd  $= \text{Cu}(\text{OH})_2$  entsteht beim Vermischen von Kupferoxydsalzlösungen mit Natronlauge z. B. aus schwefelsaurem Kupfer im Sinne der Gleichung:



Dasselbe stellt einen voluminösen, amorphen, hellblauen Niederschlag dar, der sich schon unter Wasser, schneller beim Erwärmen unter Wasserverlust entsprechend der Gleichung:



in sog. Anhydrokupferhydrat  $= \text{Cu}_2\text{O}_3\text{H}_2$  oder  $2\text{Cu}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$  verwandelt.

Dieser Wasseraustritt kann sich beim weiteren Erhitzen nochmals wiederholen, indem aus 3 Molekulan der Anhydroverbindung zwei Moleküle Wasser unter Bildung von  $\text{Cu}_3\text{H}_2\text{O}_7$  austreten.

Das Kupferoxydhydrat wie seine Anhydroverbindungen sind ähnlich dem Oxyd im Wasser unlöslich, werden aber von Säuren unter Bildung von Oxydsalzen gelöst.

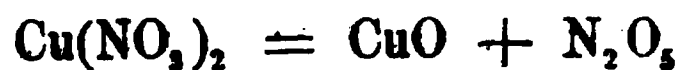
**Erkl. 1545.** Von dem Kupferoxyd leitet sich eine Reihe von Salzen ab. Die Kupferoxyd- oder Cuprisalze besitzen im wasserhaltigen Zustande gewöhnlich blaue oder grüne Farbe, sind dagegen in wasserfreier Form farblos.

In der Lösung eines Kupferoxydsalzes z. B. von schwefelsaurem Kupferoxyd bewirken die nachstehenden Reagentien folg. Umsetzungen:

**Antwort.** Praktische Wichtigkeit besitzen die folgenden Kupferoxyd- oder Cupriverbindungen:

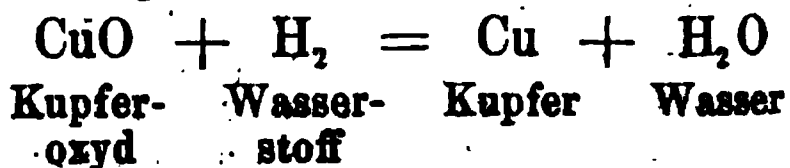
- a). Kupferoxyd  $= \text{CuO}$ ,
- b). Salpetersaures Kupferoxyd  $= \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,
- c). Basisch-kohlensaure Kupferoxydsalze von der Zusammensetzung  $\text{CuCO}_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2$  bzw.  $2\text{CuCO}_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2$ ,
- d). Kupferchlorid  $= \text{CuCl}_2$ ,
- e). Schwefelsaures Kupferoxyd  $= \text{CuSO}_4$ .

1). Das Kupferoxyd<sup>1)</sup> oder Cuprioxyd  $= \text{CuO}$  lässt sich ausser durch Glühen von metallischem Kupfer an der Luft (vergl. Kupferhammerschlag, Antw. auf Fr. 294) durch Glühen von salpetersaurem Kupferoxyd<sup>2)</sup> darstellen, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:



Salpetersaures Kupfer- Stickstoff-  
Kupferoxyd oxyd pentoxyd

Dasselbe<sup>3)</sup> bildet ein schwarzes amorphes Pulver, welches bei höherer Temperatur zu einer metallglänzenden Masse zusammensintert, und besitzt die charakteristische Eigenschaft, ausserordentlich leicht zu metallischem Kupfer reduziert zu werden. Von Wasserstoffgas wird es bereits unter Glühhitze entsprechend der Gleichung:



in metallisches Kupfer übergeführt und andererseits gibt es beim Glühen mit organischen Substanzen an diese seinen Sauerstoff leicht ab, indem letzterer den Kohlenstoff und Wasserstoff derselben zu Kohlendioxyd bzw. Wasser oxydiert (verbrennt.)

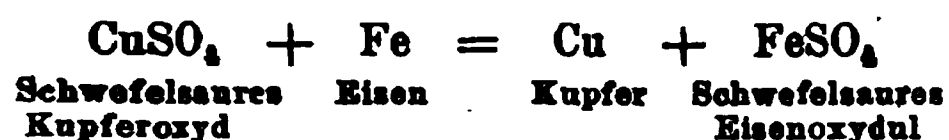
Wegen seiner überaus leichten Reduzierbarkeit findet das Kupferoxyd hauptsächlich in der Elementaranalyse d. h. zur Ermittlung des Kohlenstoff- und

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1542.

<sup>2)</sup> „ „ 1543.

<sup>3)</sup> „ „ 1544.

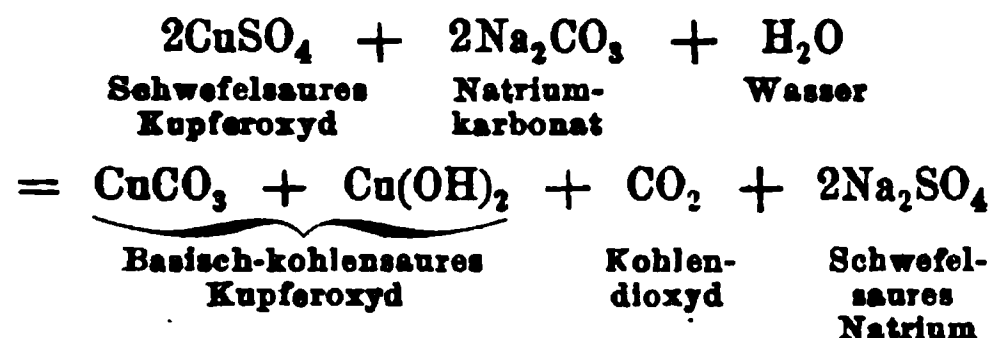
1). Eisen scheidet rotes Kupfer aus gemäss der Gleichung:



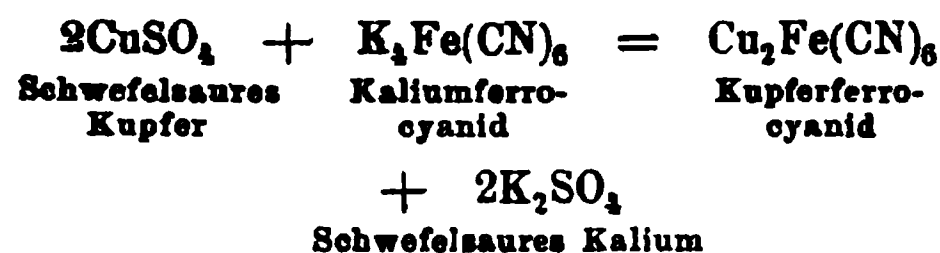
2). Natron- bzw. Kalilauge erzeugen einen blauen Niederschlag von Kupferhydroxyd (siehe vorstehende Erkl.)

3). Salmiakgeist scheidet zunächst blaugrünes basisches Salz aus, welches sich im Ueberschusse mit tiefblauer Farbe auflöst.

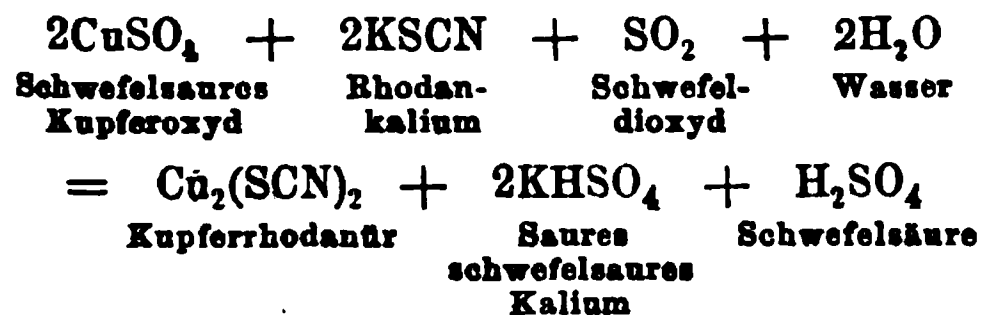
4). Soda bildet unlösliches basisches kohlen-saures Kupferoxyd entsprechend der Gleichung:



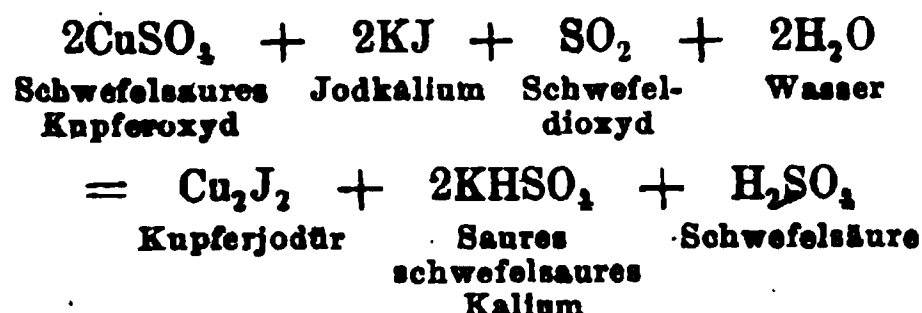
5). Kaliumferrocyanid oder gelbes Blut-langensalz scheidet braunrotes Kupferferro-cyanid ab:



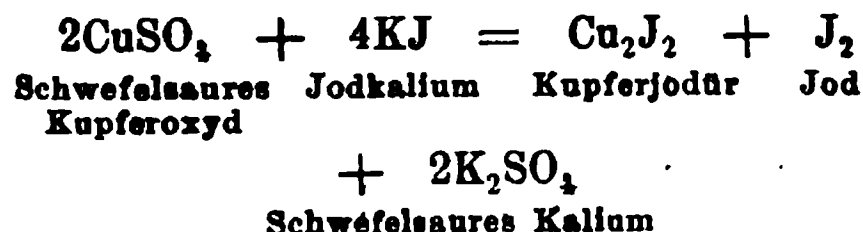
6). Kaliumsulfocyanat oder Rhodan-kalium erzeugt in der mit Schwefligsäure ge-sättigten Lösung Abscheidung von weissem Cuprosulfocyanat oder Kupferrhodanür:



7). Kaliumjodid fällt aus mit Schwefel-dioxydgas gesättigten Lösungen weisses Kupfer-jodür aus, das sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:

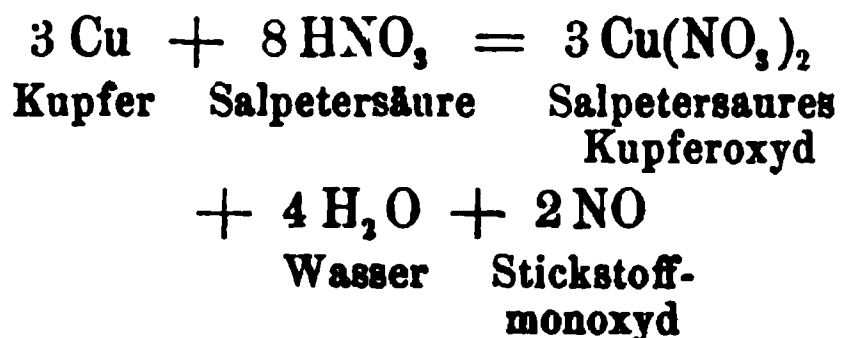


Enthielt die Lösung kein Schwefeldioxyd, so bildet sich gleichfalls Kupferjodür, jedoch erscheint die Flüssigkeit von freigewordenem Jod gebräunt:



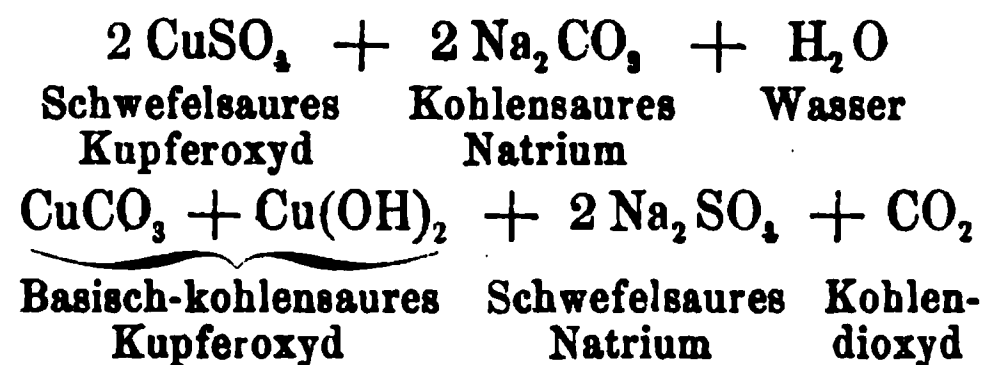
Wasserstoffgehaltes organischer Verbin-dung eine äusserst wichtige Verwendung.

2). Das salpetersaure Kupfer<sup>1)</sup> oder Cu-prinitrat =  $\text{Cu(NO}_3)_2$ , welches sich beim Auflösen von metallischem Kupfer in verdünnter Salpersäure entsprechend der Gleichung:



bildet, scheidet sich beim Eindampfen der so erhaltene Auflösung je nach der Temperatur mit 3 Molekulan Kristall-wasser in dunkelblauen Prismen oder (bei niederer Temperatur) mit 6 Molekulan Kristallwasser in hellblauen Tafeln aus. Dieselben sind in Wasser sowie Alkohol leicht löslich und zerfliessen beim Aufbewahren an der Luft sehr schnell. Beim Erhitzen geben sie zunächst das Kristallwasser ab, verwandeln sich dann in basisches Salz, welches aus wechselnden Mengen Oxyd und Nitrat besteht, und schliesslich unter Verlust der gesamten Säure in Oxyd =  $\text{CuO}$ .

3). Während das neutrale kohlen-saure Kupferoxyd =  $\text{CuCO}_3$  als solches nicht bekannt ist, sind verschiedene basisch-kohlensaure Salze<sup>2)</sup> von Wichtigkeit. Der bei doppelter Umsetzung von schwefel-saurem Kupfer und Soda in konzentrier-ter, kalter wässriger Lösung entstehende Niederschlag besitzt die Zusammen-setzung:  $\text{CuCO}_3 + \text{Cu(OH)}_2$ , und entsteht gemäss der Gleichung:

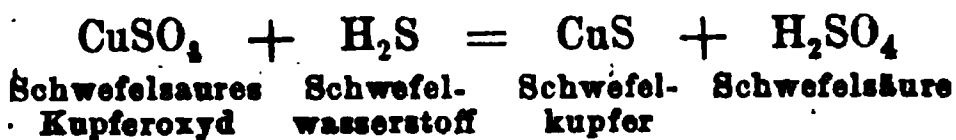


Derselbe bildet ein voluminöses, blaues Pulver und nimmt beim Auswaschen grössere Dichtigkeit und grüne Farbe

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1545.

<sup>2)</sup> „ „ 1546.

8). Schwefelwasserstoff bewirkt Abscheidung von schwarzem Kupfersulfid gemäss der Gleichung:



Das Sulfid ist in verd. Schwefelsäure, selbst heisser, unlöslich und wird von verdünnter Salpetersäure erst beim Kochen gelöst.

**Erkl. 1546.** Ueber das Vorkommen der basisch-kohlensauren Salze: Kupferlasur oder Azurit =  $2\text{CuCO}_3 + \text{Cu(OH)}_2$  und Malachit =  $\text{CuCO}_3 + \text{Cu(OH)}_2$  vergl. Erkl. 1513.

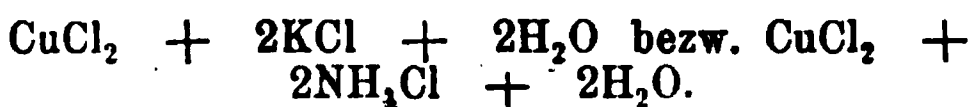
**Erkl. 1547.** Aus basischem Kupferoxydkarbonat besteht auch der auf Kupfer an feuchter Luft sich bildende sog. edle Grünspan, welchen man lateinisch als aerugo nobilis bezeichnet. Derselbe soll die gleiche Zusammensetzung wie der Malachit haben.

Dabei ist aber zu bemerken, dass der gewöhnliche Grünspan ein Gemenge von basisch-essigsäuren Kupfersalzen darstellt, von denen in der organischen Chemie später die Rede sein wird.

**Erkl. 1548.** Eine Verbindung von neutralem Kupferoxydkarbonat mit Ammoniak =  $\text{CuCO}_3 + \text{NH}_3$  ist bekannt. Dieselbe entsteht beim Vermischen einer Lösung von basischem Kupferkarbonat in Ammonkarbonat mit Ammoniak. Dieselbe erleidet aber bereits in reinem Wasser Zersetzung.

**Erkl. 1549.** Interessant ist das Verhalten wässriger Lösungen von Kupferchlorid; eine konzentrierte Auflösung desselben (1 Teil Chlorid in 1 Teil Wasser) besitzt smaragdgrüne Farbe, wie das kristallisierte, 2 Moleküle Wasser enthaltende Salz, nimmt aber beim Verdünnen mit Wasser z. B. nach Zusatz von 4 Teilen kalten Wassers hellblaue Farbe an. Vermischt man schliesslich die so erhaltene verdünnte Lösung mit starker Salzsäure so tritt gelbe Färbung ein, wie sie dem wasserfreien Chloride eigen ist.

**Erkl. 1550.** Die Doppelsalze des Kupferchlorids mit Chlorkalium und Chlorammonium besitzen folgende Zusammensetzungen:



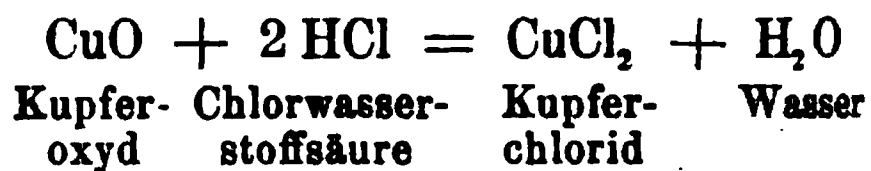
Dieselben kristallisieren in blauen, leichtlöslichen Quadratoktaedern.

**Erkl. 1551.** Das Kupferbromid =  $\text{CuBr}_2$ , Kupferjodid =  $\text{CuJ}_2$  und Kupferfluorid =  $\text{CuF}_2$  sind ebenfalls bekannt, gleichen dem Kupferchlorid, sind aber ohne praktische Bedeutung. Das Gleiche gilt für die Kupfersalze der sauerstoffhaltigen Haloidsäuren.

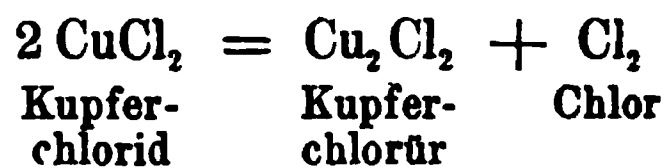
an, in welcher Form er sich aus warmen Lösungen von Kupfersulfat und Soda direkt ausscheidet.

Von der gleichen Zusammensetzung<sup>1)</sup> ist der in der Natur vorkommende Malachit =  $\text{CuCO}_3 + \text{Cu(OH)}_2$ ; während das gleichfalls natürlich sich findende Mineral: Kupferlasur oder Azurit eine der Formel:  $2\text{CuCO}_3 + \text{Cu(OH)}_2$  entsprechende Zusammensetzung besitzt<sup>2)</sup>.

4). Das Kupferchlorid oder Cupri-chlorid =  $\text{CuCl}_2$  lässt sich in wässriger Lösung am einfachsten durch Auflösen von Kupferoxyd in Chlorwasserstoffsäure darstellen, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:



Wird die so erhaltene Lösung bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft, so scheidet sich das wasserhaltige Salz =  $\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  in smaragdgrünen Prismen oder Nadeln aus, welche von Wasser und Alkohol leicht gelöst werden<sup>3)</sup>. Beim Erhitzen wird das wasserhaltige Salz wasserfrei und bei Rotglut verwandelt sich das kristallwasserfreie Salz unter Abgabe von Chlor in Chlorür entsprechend der Gleichung:



Mit Kaliumchlorid und Ammoniumchlorid vermag es gut kristallisierende Doppelverbindungen<sup>4)</sup> zu bilden<sup>5)</sup>.

5). Das schwefelsaure Kupferoxyd, Cuprisulfat oder der Kupfervitriol<sup>6)</sup> =  $\text{CuSO}_4$  wird technisch durch Rösten von Kupfersulfiden oder Kupferstein und darauf folgendes Auslaugen der Röstmasse mit Wasser gewonnen<sup>7)</sup>. In diesem Falle ist demselben stets schwefelsaures Eisenoxydul beigemischt, von welchem es

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1547.

<sup>2)</sup> „ „ 1548.

<sup>3)</sup> „ „ 1549.

<sup>4)</sup> „ „ 1550.

<sup>5)</sup> „ „ 1551 und 1552.

<sup>6)</sup> „ „ 1553.

<sup>7)</sup> „ „ 1554 und 1555.

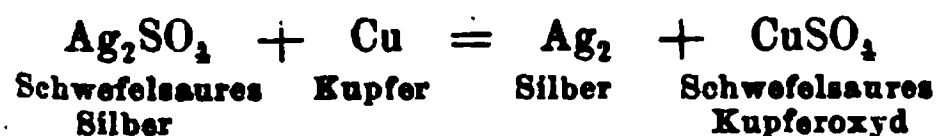
**Erkl. 1552.** Verschiedene basische Kupferchloride oder Kupferoxychloride sind dargestellt. Dieselben entstehen unter anderem, wenn Kupferchloridlösung mit zur vollständigen Füllung nicht genügenden Mengen Natronlauge vermischt wird, und bestehen aus wechselnden Mengen von Kupferchlorid und Kupferoxyd.

**Erkl. 1553.** Die dem Kupferoxyd entsprechende Schwefelkupferverbindung, das Kupfersulfid oder Cuprisulfid =  $\text{CuS}$ , welches sich in geringen Mengen natürlich findet (sog. Kupferindig), entsteht beim Fällen von Kupferoxydsalzlösungen mit Schwefelwasserstoff (vergl. Erkl. 1545) oder durch vorsichtiges Zusammenschmelzen von Kupfer und Schwefel bei einer Temperatur, bei welcher Entzündung des Schwefels nicht eintritt.

Es bildet eine nicht sehr beständige Verbindung, insofern als es beim Erhitzen unter Verlust der Hälfte seines Schwefelgehaltes in das weit beständigere Cuprosulfid =  $\text{Cu}_2\text{S}$  übergeht.

**Erkl. 1554.** Der Kupfervitriol findet sich natürlich oft in Gruben entweder als feste Masse oder Lösung in den sog. Gruben- oder Cementwässern.

**Erkl. 1555.** Schwefelsaures Kupfer wird in grossen Mengen bei der Scheidung d. i. Trennung des Goldes vom Silber, bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf goldhaltiges Silber gewonnen. Die angewandte Säure löst das Silber und aus der erhaltenen Silbersulfatlösung wird mittelst Kupfer das Silber gefällt, wobei sich, entsprechend der Gleichung:



eine Auflösung von schwefelsaurem Kupfer bildet.

**Erkl. 1556.** 1 Teil Kupfervitriol löst sich in etwa 3 Teilen kaltem und  $\frac{1}{2}$  Teil kochendem Wasser. In Alkohol löst sich derselbe nur sehr wenig.

**Erkl. 1557.** Von dem Kupferammoniumsulfat ist das sog. schwefelsaure Kupfer-Ammoniak zu unterscheiden, welches am einfachsten beim Eintragen von Kupfervitriol in Salmiakgeist erhalten wird und aus der konzentrierten Auflösung in grossen, dunkelblauen Kristallen sich allmählig abscheidet. Dieselben besitzen die Zusammensetzung:  $\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  und bilden das sog. Cuprum sulfurico-ammoniatum oder Cuprum ammoniatum der Apotheken.

sich nur durch wiederholtes Umkristallisieren aus heissgesättigter Lösung trennen lässt, da hierbei zunächst nur reines Kupfersulfat zur Abscheidung gelangt. Dasselbe kristallisiert aus konzentrierten Lösungen in blauen, triklinen, meist schön ausgebildeten Kristallen von der Zusammensetzung:  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ . In Wasser ist es leicht löslich<sup>1)</sup>. Beim Erhitzen verliert es gegen  $100^\circ$  4 Moleküle Kristallwasser, während das letzte erst bei  $200^\circ$  entweicht. Wasserfrei bildet es ein farbloses Pulver, welches mit grosser Begierde, selbst unter Wärmeentwicklung Wasser unter gleichzeitiger Blaufärbung wieder aufnimmt, indem so das wasserhaltige Salz zurückgebildet wird. In Salzsäure löst sich das kristallisierte Salz unter Temperaturerniedrigung zu einer grünen Flüssigkeit, welche beim Eindampfen nur kristallisiertes Chlorid liefert, wofern eine hinreichende Menge von Salzsäure verwandt worden war. Wasserfrei und wasserhaltig vermag es Salzsäuregas zu absorbieren.

Das schwefelsaure Kupferoxyd vermag ferner eine Reihe basisch-schwefelsaurer Salze sowie verschiedene Doppelsalze zu bilden wie Kupferammoniumsulfat<sup>2)</sup> =  $\text{CuSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

Der Kupfervitriol findet Anwendung:

a). zum Entwässern bestimmter meist alkoholartiger Flüssigkeiten, zu welchem Zwecke er in wasserfreier Form verwandt werden muss, da er als wasserfreies Salz sehr begierig Wasser anzieht,

b). zur Darstellung verschiedener Kupferpräparate, Kupferfarben u. s. w.,

c). hauptsächlich in der Galvanoplastik<sup>3)</sup>, worin es deshalb benutzt werden kann, da Kupfervitriollösungen unter dem Einflusse des galvanischen Stromes derartig zersetzt werden, dass sich am negativen Pole metallisches Kupfer abscheidet, welches letzteres sich auf den mit der Elektrode durch Leitung verbundenen Gegenständen in gleichmässigen, deren Formen wiedergebenden Schichten absetzt<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1656.

<sup>2)</sup> „ „ 1557.

<sup>3)</sup> „ „ 1558.

<sup>4)</sup> „ „ 1559.



**Erkl. 1558.** Ueber die Galvanoplastik im Eingehenden vgl. dasjenige Lehrbuch aus der Kleyer'schen Encyclopädie, welches die Physik behandelt.

**Erkl. 1559.** Phosphorsaure, arsen- und kiesel-saure Kupfersalze sind nur insofern wichtig, als sich dieselben häufig in der Natur finden, stets aber in geringen Mengen.

Dahin gehören der Libethenit, welcher basisch-phosphorsaures Kupferoxyd  $= \text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \text{Cu}(\text{OH})_2$  darstellt, ferner der Olivenit, welcher als basisch-arsensaures Kupfer  $= \text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_8 + \text{Cu}(\text{OH})_2$  zu betrachten ist, und die kiesel-sauren Verbindungen: Dioptas  $= \text{CuSiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  und der Kieselmalachit  $= \text{CuSiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Arsenigsaures Kupfer  $= \text{CuHAsO}_4$ , welches beim Vermischen von Kupfersalzlösungen mit wässriger Arsenigsäureanhydridlösung und bei darauffolgendem Zusatz von Ammoniak sich bildet, wird unter der Bezeichnung Scheele's Grün häufig als Farbe benützt.

## X. Ueber das Gallium.

Symbol = G. Atomgewicht = 69,9. Vierwertig.

### Ueber die Darstellung und Eigenschaften des Galliums.

**Frage 298.** Was ist über das Gallium hinsichtlich seiner Darstellung und Eigenschaften zu bemerken?

**Erkl. 1560.** Im Jahre 1875 wurde das Gallium von dem Franzosen Lecoq de Boisbaudran in einer Zinkblende mittelst der Spectralanalyse entdeckt und hierdurch die bereits 1869 von dem Russen Mendelejeff vorhergesagte Existenz eines neuen Elements mit den später für das Gallium auch erwiesenen Eigenschaften ausser Zweifel gestellt.

Der letztgenannte Forscher hatte, ausgehend von dem sog. periodischen System der Elemente, unter anderem für das Gallium vor seiner eigentlichen Entdeckung dessen physikalischen und chemischen Eigenschaften mit einer überraschenden Genauigkeit angegeben; von dem periodischen Gesetz der Elemente selbst wird am Schlusse des Werkes eingehender die Rede sein.

Das Element wurde von seinem Entdecker nach der Bezeichnung: Gallia für Frankreich benannt.

**Erkl. 1561.** Das Gallium kommt — aber stets in äusserst minimalen Mengen — in gewissen Blenden vor, aus denen dasselbe auch dargestellt wird. Um dasselbe abzuscheiden, verfährt man folgendermassen: Die Blende wird

**Antwort.** Das metallische Gallium<sup>1)</sup> ist ausschliesslich durch elektrolytische Zerlegung der alkalischen Lösung seines Hydroxyds, welche bei der Isolierung des Galliums am praktischsten verwandt wird, gewonnen und zwar immer nur in sehr geringen Mengen, da dieses Element zu denjenigen gehört, welche überhaupt nur spurenweise in bestimmten Mineralien vorkommen<sup>2)</sup>. Aus diesem Grunde ist dasselbe bis jetzt nicht sehr eingehend untersucht worden.

Es stellt ein bläulich-weisses, im geschmolzenen Zustande silberweisses Metall vom spezifischen Gewichte 5,9 dar, besitzt ziemliche Härte, aber nur geringe Dehnbarkeit, da es sich infolge seiner Brüchigkeit nur wenig hämmern lässt. Es schmilzt bereits bei 30° und erstarrt, wenn in die geschmolzene Masse etwas festes Gallium hineingeworfen wird, in

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1560.

<sup>2)</sup> „ „ 1561.



nach dem Rösten mit nur so viel Schwefelsäure behandelt, dass ein Teil ungelöst bleibt. Auf diese Weise beseitigt man den grössten Teil des Zinks in Form seines löslichen Sulfates, während im Rückstande Gallium neben anderen Schwermetallen hinterbleibt. Die schwefelsaure Lösung des Rückstandes wird darauf mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, wodurch sämtliche Metalle, mit Ausnahme des Galliums als Sulfide abgeschieden werden. Nach dem Abfiltrieren der Letzteren erhält man eine Lösung von Galliumsulfat, welches durch Kochen in schwer lösliches basisches Salz verwandelt wird. Nach dem Abfiltrieren wird letzteres wieder in Schwefelsäure gelöst und die Lösung des Sulfates mit überschüssigem Alkali versetzt. Hierdurch werden die etwa noch vorhandenen Spuren anderer Schwermetalle in Form ihrer auch in Alkalien unlöslichen Hydroxyde abgeschieden, während das gleichfalls entstehende Galliumhydroxyd von dem Alkaliüberschuss gelöst wird, so dass man durch Filtrieren eine reine alkalische Lösung von Galliumhydroxyd erhält, welche, der Elektrolyse unterworfen, das Galliummetall selbst liefert.

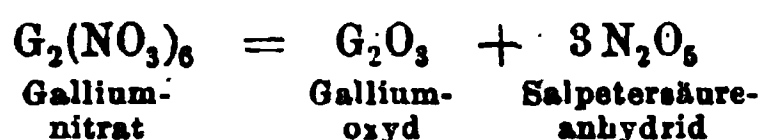
monoklinen Pyramiden. An der Luft lässt es sich bis zur lebhaften Rotglut erhitzen, ohne zu verdampfen und ohne wesentlich oxidiert zu werden. Selbst im Sauerstoffstrome überzieht es sich erst bei Rotglut mit einer dünnen Oxydschicht, welche ihrerseits das darunter liegende Metall vor weiterer Oxydation schützt. In Kali- und Natronlauge, in Ammoniak sowie in Salzsäure löst es sich unter Freiwerden von Wasserstoff. Von Salpetersäure, selbst konzentrierter, wird es erst in der Wärme unter Bildung von salpetersaurem Gallium  $= G_2(NO_3)_6$  gelöst.

Praktische Verwendung findet das Gallium natürlich nicht.

## 120). Ueber die Verbindungen des Galliums.

**Frage 299.** Was ist über die Verbindungen des Galliums anzuführen?

**Erkl. 1562.** Von Sauerstoffverbindungen des Galliums ist mit Sicherheit nur das Galliumoxyd  $= G_2O_3$  bekannt. Dasselbe hinterbleibt beim Glühen von Galliumnitrat, wobei es im Sinne der folgenden Gleichung entsteht:



Dasselbe bildet ein weisses Pulver, welches sich in Säuren leicht auflöst.

Das dem Oxyd entsprechende Galliumhydroxyd  $= G_2(OH)_6$  ist in reiner Form nicht isoliert. Auf Zusatz von Alkali zu den Galliumsalzlösungen scheidet sich ein Niederschlag aus, welcher, ähnlich dem Aluminiumhydroxyd, sich im Ueberschusse des Fällungsmittels löst.

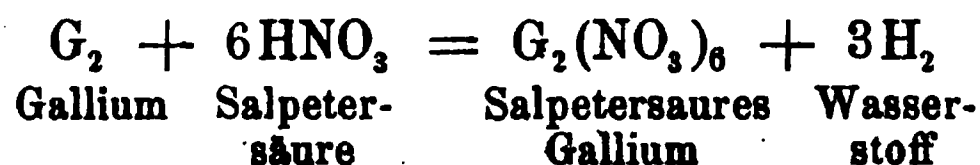
**Erkl. 1563.** Ausser dem Galliumchlorid  $= G_2Cl_6$  ist auch ein um 2 Atome Chlor ärmeres Chlorür  $= G_2Cl_4$  bekannt, welches beim gelinden Erhitzen von metallischem Gallium in einem langsamen Chlorstrome sich bildet und weisse, bei  $164^\circ$  schmelzende, gegen  $530^\circ$  siedende Kristalle darstellt. Dasselbe zerfliesst an der Luft und wird von Wasser äusserst lebhaft zersetzt.

**Erkl. 1564.** Galliumbromid  $= G_2Br_6$  entsteht beim Zusammenbringen von Gallium mit der berechneten Menge Brom und das Jodid

**Antwort.** Von den Verbindungen<sup>1)</sup> des Galliums, welche im allgemeinen nicht genau untersucht sind, seien die Folgenden erwähnt:

- 1). Salpetersaures Gallium  $= G_2(NO_3)_6$ ,
- 2). Galliumchlorid  $= G_2Cl_6$ ,
- 3). Schwefelsaures Gallium  $= G_2(SO_4)_3$ .

1). Das salpetersaure Gallium oder Galliumnitrat  $= G_2(NO_3)_6$ , welches durch Auflösen von metallischem Gallium in heisser Salpetersäure entsprechend der Gleichung:

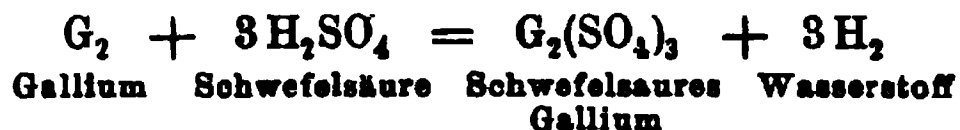


erhalten wird, bleibt beim Eindampfen seiner so gewonnenen Lösungen als Syrup zurück, welcher beim Aufbewahren im Exsiccator langsam zu einer weissen Masse erstarrt, die durch Erhitzen auf etwa  $50^\circ$  Wasser verliert und nun das wasserfreie Nitrat darstellt. In Wasser ist dasselbe leicht löslich; beim Erhitzen schmilzt es und verwandelt sich oberhalb  $100^\circ$  in Galliumoxyd  $= G_2O_3$ .

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1562.

=  $G_2J_6$  ist durch Erhitzen des Metalls und der entsprechenden Menge Jod gleichfalls dargestellt. Sie zerfliessen an der Luft, sind im Uebrigen aber nicht näher untersucht.

**Erkl. 1565.** Die Bildung von Galliumsulfat beim Behandeln von Galliummetall mit Schwefelsäure entspricht der Gleichung:



**Erkl. 1566.** Das Galliumammoniumsulfat =  $G_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 24H_2O$  entspricht in seiner Zusammensetzung und Kristallform dem Aluminiumammoniumalaun (sogenannten Ammoniumalaun) =  $Al_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 24H_2O$ .

**Erkl. 1567.** Das Gallium, sowie das gleich zu behandelnde Indium werden vielfach mit dem Aluminium zu einer Gruppe vereinigt. Diese Aehnlichkeit spricht sich ganz charakteristisch

- 1) in der Leichtflüchtigkeit der 3 Chloride:  $Al_2Cl_6$ ,  $G_2Cl_6$  und  $In_2Cl_6$ ;
  - 2) in der Alkalilöslichkeit der Hydroxydverbindungen;
  - 3) in der Fähigkeit der Sulfate, sog. Alaune zu bilden,
- aus.

**Erkl. 1568.** Für das Gallium ist ein zwei violette Linien zeigendes Spectrum charakteristisch.

2). Das Galliumchlorid =  $G_2Cl_6$  entsteht beim Erhitzen von metallischem Gallium im Chlor- oder Chlorwasserstoffstrome, wobei dasselbe in grossen ungefärbten Nadeln sublimiert. Dieselben<sup>1)</sup> schmelzen bei  $75^\circ$ , beginnen aber bereits unterhalb des Schmelzpunktes (bei ungefähr  $60^\circ$ ) zu sublimieren und sieden gegen  $215^\circ$ . An der Luft raucht das Chlorid stark, zieht Wasser an und zerfliesst allmählig zu einem zähen Oel, welches wasserhaltiges Chlorid darstellt<sup>2)</sup>.

3). Das schwefelsaure Gallium oder Galliumsulfat =  $G_2(SO_4)_3$  entsteht<sup>3)</sup> als wässrige Lösung beim Behandeln von Galliummetall mit Schwefelsäure und scheidet sich bei hinreichender Konzentration aus solchen Lösungen als nadlige glänzende Kristallmasse aus. Dasselbe ist in Wasser äusserst leicht löslich, zerfliesst rasch beim Stehen an der Luft und besitzt ferner die charakteristische Eigenschaft in wässriger Lösung sich mit Ammoniumsulfat zu einem gut kristallisierenden wasserhaltigen Doppelsulfat, dem Galliumammoniumsulfat<sup>4)</sup> =  $G_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 24H_2O$  umzusetzen<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1563.

<sup>2)</sup> „ „ 1564.

<sup>3)</sup> „ „ 1565.

<sup>4)</sup> „ „ 1566.

<sup>5)</sup> „ „ 1567 und 1568.

## XI. Ueber das Indium.

Symbol = In. Atomgewicht = 113,5. Vierwertig.

### Ueber die Darstellung und Eigenschaften des metallischen Indiums.

**Frage 300.** Was ist über das metallische Indium anzuführen?

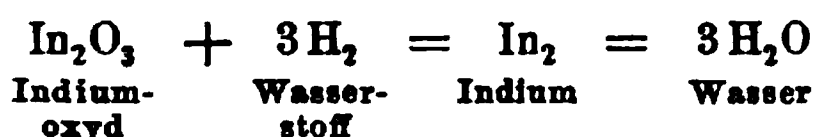
**Erkl. 1569.** Das Indium ist 1863 von Richter und Reich gleichfalls mittelst der Spectralanalyse in gewissen Zinkblenden aus der Gegend von Freiberg in Sachsen aufgefunden worden. Gewisse Blenden vom Harz sind ebenfalls indiumhaltig. Wenngleich das sog. Freiburger Zink nur höchstens 0,1% an Indium enthält, so lässt sich letzteres doch am zweckmässigsten daraus isolieren, und zwar folgendermassen:

**Antwort.** Das Indium<sup>1)</sup>, welches wie das Gallium zu den seltenen Elementen gehört, wird am praktischsten aus dem auf Freiburger Hütten dargestellten Zink gewonnen.

Dasselbe besitzt silberweisse Farbe, neben geringer Härte bedeutende Zähigkeit und ein spezifisches Gewicht von

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1569.

Man übergiesst die Blende mit einer zum vollständigen Lösen nicht ausreichenden Menge Salzsäure und lässt das Gemisch mehrere Tage stehen. Auf dem nicht gelösten Zink scheidet sich hierbei eine schwammige aus Blei, Indium, Zink, Cadmium, Eisen und Kupfer bestehende Masse aus, welche abgekratzt und in Salpetersäure gelöst wird. Diese Lösung wird eingedampft und mit Schwefelsäure abgeraucht, um das Blei in unlösliches und durch Filtrieren zu beseitigendes schwefelsaures Blei überzuführen. Aus dem Filtrate fällt Salmiak im Ueberschusse alles Indium nebst Eisen und Cadmium als Hydroxyd aus. Die Lösung des abfiltrierten Niederschlags wird weiter in Salzsäure gelöst und mit saurem schwefligsaurem Natrium anhaltend gekocht, wodurch sich das Indiumchlorid in schwer lösliches schwefligsaures Indium überführen lässt. Letzteres kann durch Salmiakgeist leicht in's Hydroxyd verwandelt und daraus durch Glühen Indiumoxyd =  $\text{In}_2\text{O}_3$  gewonnen werden, welches schliesslich beim Glühen im Wasserstoffstrome Indiummetall liefert, entsprechend der Gleichung:



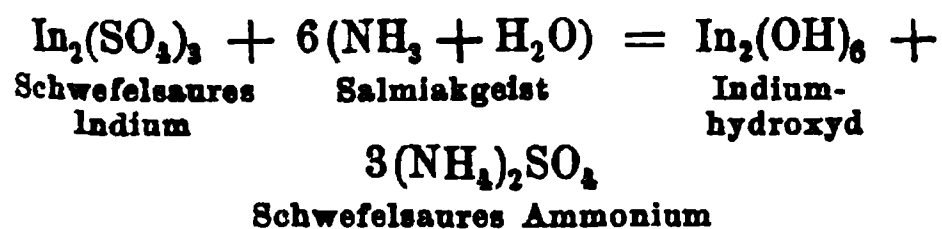
Der Name „Indium“ schliesslich ist darauf zurückzuführen, dass dieses Metall im Spectrum eine helle indigoblaue Linie zeigt.

7,4. Bei  $176^\circ$  schmilzt es, um bei Weissglut zu verdampfen. An der Luft ist es bei gewöhnlicher Temperatur beständig, beim Erhitzen verbrennt es mit blauer Farbe zu Indiumoxyd. Während es von Salz- und Schwefelsäure nur schwer gelöst wird, löst es sich in Salpetersäure leicht, indem es in die löslichen betr. Salze verwandelt wird.

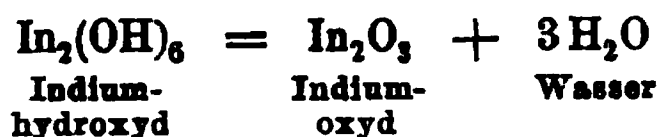
## 121). Ueber die Verbindungen des Indiums.

**Frage 301.** Was ist von den Indiumverbindungen erwähnenswert?

**Erkl. 1570.** Auf Zusatz von Ammoniaklösungen zu Indiumsalzlösungen scheidet sich Indiumhydroxyd =  $\text{In}_2(\text{OH})_6$  aus, bei Anwendung von Indiumsulfat z. B. gemäss der Gleichung:



Der beim Trocknen zunächst hornartige Niederschlag bildet bei  $100^\circ$  eine weisse Masse von obiger Zusammensetzung. In Säuren und Alkalien ist es leicht löslich. Beim Erhitzen liefert es unter Wasserverlust Indiumoxyd entsprechend der Gleichung:

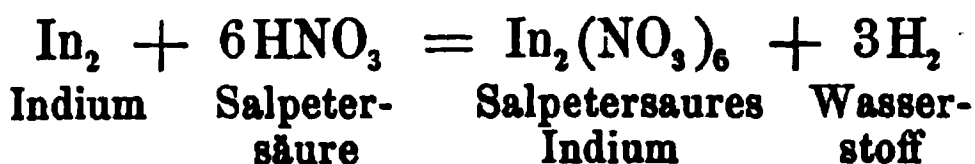


**Erkl. 1570<sup>a</sup>.** Die Zersetzung des salpetersauren Indiums beim Glühen verläuft im Sinne der Gleichung:

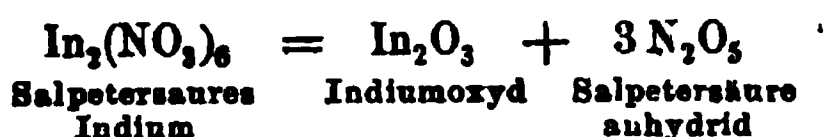
**Antwort.** Näher untersucht sind von den Verbindungen des Indiums nur die Folgenden:

- a). Salpetersaures Indium =  $\text{In}_2(\text{NO}_3)_6$ ,
- b). Indiumchlorid =  $\text{In}_2\text{Cl}_6$ ,
- c). Schwefelsaures Indium =  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ .

1). Das **salpetersaure Indium** oder **Indiumnitrat** =  $\text{In}_2(\text{NO}_3)_6$ , welches — analog dem Galliumnitrat — beim Lösen von Indiummetall in Salpetersäure gemäss der Gleichung:



erhalten wird, bildet nach dem Eindampfen und Aufbewahren im Exsiccator eine weisse, äusserst zerfliessliche in Wasser und Alkohol leicht lösliche wasserhaltige Masse. Bei  $100^\circ$  getrocknet besitzt es die Zusammensetzung  $\text{In}_2(\text{NO}_3)_6 + 9\text{H}_2\text{O}$ ;



**Erkl. 1571.** Die dem Indiumchlorid entsprechenden Verbindungen: Indiumbromid =  $\text{In}_2\text{Br}_6$  und Indiumjodid =  $\text{In}_2\text{J}_6$  sind durch direkte Vereinigung von Indiummetall mit den betreffenden Halogenen gleichfalls dargestellt worden, aber nicht näher untersucht.

**Erkl. 1572** Zu erwähnen ist das schweflige-saure Indium, welches allgemein beim Kochen von Indiumsalzen mit schwefligsaurem Natrium in wässriger Lösung erhalten wird. Dasselbe stellt ein basisches Salz von der Zusammensetzung:  $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{In}_2(\text{SO}_3)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$  dar, bildet ein kristallinisches weisses Pulver und wird wegen seiner Unlöslichkeit im Wasser, wie oben erwähnt, zur Abscheidung des Indiums benutzt.

**Erkl. 1573.** In gewissen Verbindungen vermag das Indium auch mit geringerer Wertigkeit aufzutreten. Dahin gehören das sogenannte Indiumdichlorid =  $\text{InCl}_2$  und das Indiummonochlorid =  $\text{InCl}$ . Ersteres entsteht beim Erhitzen von Indiummetall im Chlorwasserstoffstrom und bildet eine weisse kristallinische Masse, die beim Erhitzen schmilzt und bei höherer Temperatur sublimiert. Letzteres wird durch Erhitzen von Indiumchlorid mit metallischem Indium erhalten und ist als rote strahlige Masse beschrieben.

In Berührung mit Wasser verwandeln sich beide in das obenerwähnte Indiumchlorid =  $\text{In}_2\text{Cl}_6$  unter Abseidung von metallischem Indium.

beim Glühen geht es zunächst in basisches Salz, dann in Indiumoxyd =  $\text{In}_2\text{O}_3$  über<sup>1)</sup>.

2). Das Indiumchlorid =  $\text{In}_2\text{Cl}_6$  entsteht am einfachsten beim Erhitzen von Indium im Chlorstrome, wobei es unter Ausstrahlung von gelblichem Lichte Chlor aufnimmt und ins Chlorid übergeht.

Dasselbe<sup>2)</sup> bildet eine weisse, bei beginnender Glühhitze flüchtige kristallinische Masse, welche an der Luft äusserst rasch zerfliesst und sich in Wasser unter Zischen löst; beim Eindampfen einer so erhaltenen wässrigen Lösung bei 100° erleidet es keine Zersetzung.

3). Das schwefelsaure Indium oder Indiumsulfat =  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$  hinterbleibt beim Eindampfen seiner wässrigen durch Behandeln von metallischem Indium mit Schwefelsäure erhaltenen Lösung als neutrales wasserfreies Salz =  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ , welches durch stärkeres Erhitzen in unlösliches basisches Salz übergeht. In Wasser ist es leicht löslich. Mit den schwefelsauren Salzen des Kaliums und Ammoniums bildet es charakteristische Doppelsalze, welche beim Vermischen wässriger Lösungen von Indiumsulfat und dem betreffenden Alkalisulfat entstehen und beim Eindampfen der Lösungen sich ausscheiden<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1570 und 1570a.

<sup>2)</sup> „ „ 1571.

<sup>3)</sup> „ „ 1572 und 1573.

## XII. Ueber das Blei.

Symbol = Pb. Atomgewicht = 206,5. Zweiwertig.

### 1). Ueber die Gewinnung des Bleis im allgemeinen.

**Frage 302.** Wie wird das metallische Blei gewonnen?

**Erkl. 1574.** Das Blei (lateinisch = Plumbum) findet sich in folgenden Erzen:

- a) Bleiglanz =  $\text{PbS}$ , welcher teils regulär kristallisiert, teils kristallinisch oder derb vorkommt und hauptsächlich in Schlesien, Sachsen, am Harz, in Spanien (Granada), Nordamerika und Mexico gefunden wird.
- b) Weissbleierz oder kohlen-saures Blei =  $\text{PbCO}_3$ , welches, wenn rein, rhombische farb-

**Antwort.** Das sogen. Blei des Handels wird ausschliesslich auf hüttenmännischem Wege aus den Bleierzen<sup>1)</sup>, besonders dem Bleiglanz, vermittelt eines äusserst einfachen Abscheidungsprozesses gewonnen, der im Folgendem kurz angedeutet ist:

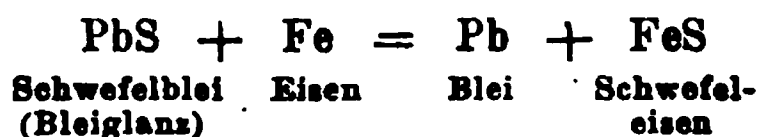
Der Bleiglanz (Schwefelblei =  $\text{PbS}$ ) wird entsprechend dem Grade seiner

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1574.

4) " " 1578.

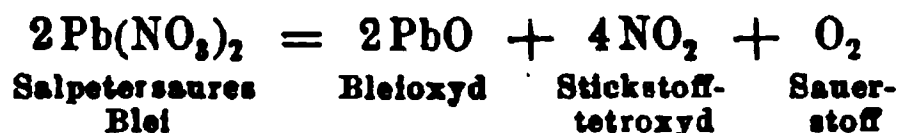


eisenreichen Zuschlägen enthalten sind, gebildet wird, entsprechend der Gleichung:



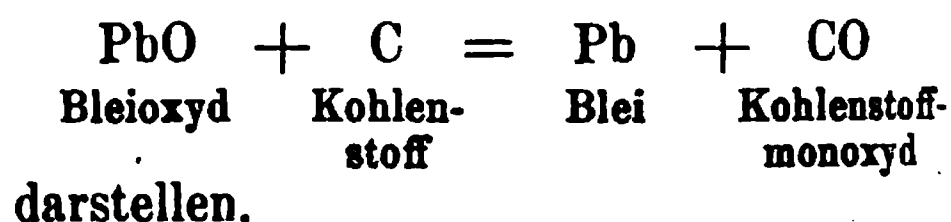
auf den Bleiglanz ein, der seinen Schwefel an das Eisen abgibt, so dass neben Schwefeleisen auch hier metallisches Blei gewonnen wird.

**Erkl. 1579.** Chemisch reines Bleioxyd wird am einfachsten durch Glühen von wiederholt umkrystallisierten salpetersaurem Blei gemäss der folgenden Gleichung gewonnen:



sich auf dem Herde des Ofens ansammelt. Das leichtflüssige Blei ist von dem sogen. Bleistein bedeckt, welcher aus Schwefeleisen, Schwefelblei und anderen Metallsulfiden besteht, die infolge ihres leichten Erstarrungsvermögens von dem Blei abgezogen werden können.

Von dem mittelst der Röstarbeit bzw. der Niederschlagsarbeit erhaltenen Werkblei ist das chemisch reine Blei zu unterscheiden. Letzteres, welches als solches nur beschränkte Verwendung findet, lässt sich nur durch Glühen von reinem Bleioxyd<sup>1)</sup> mit Kohle entsprechend der Gleichung:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1579.

## 2). Ueber die Eigenschaften und Verwertung des Bleis im allgemeinen.

**Frage 303.** Durch welche Eigenschaften ist das metallische Blei charakterisiert?

**Erkl. 1580.** Auch in kristallischer Form lässt sich das metallische Blei erhalten. Zu diesem Zwecke wird eine grössere Menge geschmolzenen Bleies langsam erstarren gelassen und, bevor alles fest geworden ist, der flüssige Teil abgegossen. Man erkennt dann, dass das fest gewordene Metall in deutlichen Octaedern bzw. Würfeln die Wände bedeckt.

**Erkl. 1581.** Die geringe Härte des Bleies folgt auch daraus, dass letzteres auf Papier abfärbt. In früherer Zeit diente daher das Metall zur Herstellung von Schreibstiften, den sogenannten Bleistiften, während hierfür jetzt Graphit verwandt wird.

**Erkl. 1582.** Wird geschmolzenes Blei an der Luft weiter erhitzt, so bedeckt es sich mit einer Schicht von Bleisuboxyd =  $\text{Pb}_2\text{O}$ , der sogenannten Bleiasche, welche bei stärkerem Erwärmen in Bleioxyd =  $\text{PbO}$  und Mennige =  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  übergeht. Bei Rotglut verdampft das Blei, auf Weissglut erhitzt kommt es in's Sieden und verbrennt schliesslich zu Bleioxyd =  $\text{PbO}$ .

**Erkl. 1583.** Ueber die Wirkung des Wassers auf Blei sind zahlreiche Untersuchungen angestellt, was namentlich wegen der ganz allgemeinen Verwendung der Bleiröhren für Wasserleitungen

**Antwort.** Das metallische Blei besitzt bläulichgraue Farbe und auf frischen Schnittflächen starken Glanz. Sein spezifisches Gewicht beträgt 11,25—11,4. Es ist so weich<sup>1)</sup>, dass es sich äusserst leicht mit dem Messer schneiden und auch zu dünnen Blättchen auswalzen lässt (Bleifolie). Seine Dehnbarkeit ist eine ziemlich grosse, seine Festigkeit dagegen sehr gering. Auf frischer Schnittfläche verliert es an der Luft rasch seinen Glanz, indem es infolge von Bildung einer Oxydulschicht ( $\text{Pb}_2\text{O}$ ) matt wird. Beim Erhitzen schmilzt<sup>2)</sup> es zunächst ( $325^\circ$ ) und in der Weissglut gegen  $1700^\circ$  destilliert es. Von reinem Wasser wird es bei Luftzutritt zu Bleihydroxyd =  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  oxidiert, welches letzteres in Wasser<sup>3)</sup> löslich ist. Enthält dagegen das Wasser Kohlendioxyd oder Mineralsalze besonders Sulfate, so löst ersteres kein Blei, weil durch Einwirkung des

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1580 und 1581.

<sup>2)</sup> „ „ 1582.

<sup>3)</sup> „ „ 1583



**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

**Bemerkt sei hier nur:**

- 1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.**
- 2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.**
- 3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.**
- 4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem Abonnementspreise von 25 Pfg. pro Heft.**
- 5). Die Reihenfolge der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.**
- 6). Das Werk enthält Alles, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.**
- 7). Das Werk ist ein praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch für Lehrer und Examinatoren, das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch für Fachleute und Techniker jeder Art.**
- 8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.**

---

 **Das vollständige**

## **Inhaltsverzeichnis** **der bis jetzt erschienenen Hefte**

**kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.**

---

**Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.**



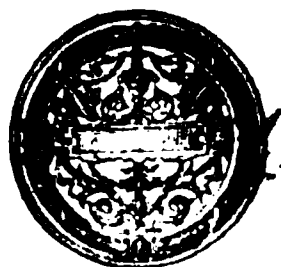
1104. Heft.

Preis  
des Heftes  
**85 Pf.**

Chemie  
und chemische Technologie.  
Zweiter Band.  
Forts. v. Heft 1103. — Seite 481—496.



Vollständig gelöste



# Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —  
mit  
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten  
erläutert durch  
**viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,**  
aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für  
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.  
zum einzig richtigen und erfolgreichen  
Studium, zur Fortthilfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung  
der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von  
**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse  
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

## Chemie und chem. Technologie

Zweiter Band.

Nach dem System Kleyer bearbeitet  
von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Forts. v. Heft 1103. — Seite 481—496.

### Inhalt:

Ueber das Blei. — Ueber die Verbindungen des Bleies. — Ueber das Thallium. — Ueber die Verbindungen des Thalliums. — Ueber das Zinn — Ueber die Verbindungen des Zinns.

Stuttgart 1892.

Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann  
durch jede Buchhandlung bezogen werden.

# PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Hefen zu dem billigen Preise von 25  $\mathcal{M}$  pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwickelung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Hefen für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teils der mathematischen Disciplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit übrig bleibt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehalten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

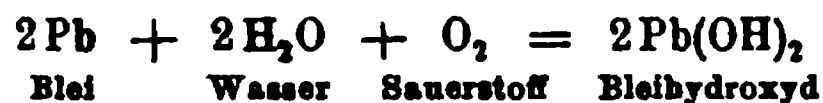
Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapital lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

**Stuttgart.**

**Die Verlagshandlung.**

von grösster Wichtigkeit ist. Während reines Wasser und weiches Wasser, sowie Regenwasser in Berührung mit Blei bei Luftzutritt letzteres gemäss der Gleichung:



in Bleihydroxyd überführen und von diesem eine für die Gesundheit auf alle Fälle schädliche Menge auflösen, vermag Wasser, welches wir in Folge seines Gehaltes an Salzen (Sulfaten und Karbonaten) als hart bezeichnen, eine derartige Wirkung nur in weit geringerem Masse auszuüben und keineswegs soviel Blei aufzulösen, dass eine Schädigung der Gesundheit durch den Genuss von solchem Wasser bedingt wird, wiewohl Gefahr nie völlig ausgeschlossen ist.

**Erkl. 1584.** Dass Salz- und Schwefelsäure auf metallisches Blei nur wenig wirken, ist darauf zurückzuführen, dass letzteres von genannten Säuren in Chlorid bzw. Sulfat verwandelt wird, diese in den Säuren schwer- oder unlöslichen Salze an der Oberfläche fest haften und das darunter liegende Metall schützen.

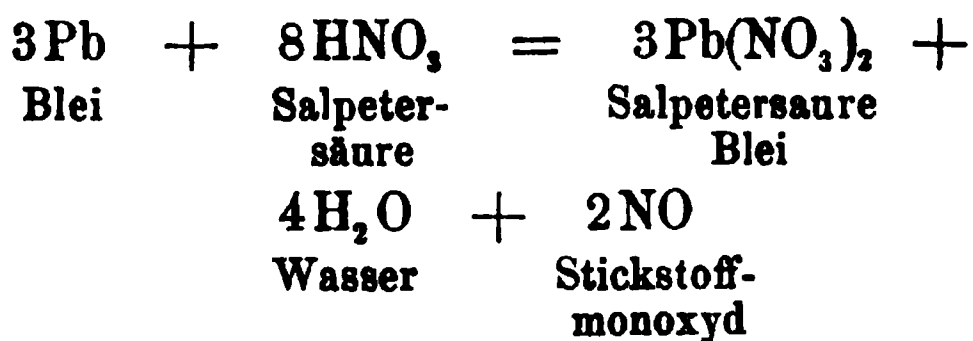
**Erkl. 1585.** Um die Abscheidung des Bleies aus seinen Salzlösungen mittelst Eisen oder Zink zu erläutern, braucht man nur in eine Lösung z. B. von salpetersaurem Blei eine Zinkstange hineinzustellen. Letztere bedeckt sich alsdann mit kristallinisch-blättrigem Blei. Noch besser gelingt der Versuch, wenn man eine Lösung von essigsaurem Blei anwendet und in diese einen aus Zinkblech geschnittenen vielfach verstärkten Streifen hängt. In diesem Falle überzieht sich der Streifen mit grossen Kristallblättern von Blei, so dass schliesslich das Gebilde einem Baume mit Laub ähnlich sieht (sogenannter Bleibaum).

**Erkl. 1586.** Für die Schrotfabrikation verwendet man ein mit  $\frac{1}{2}\%$  Arsen legiertes Blei, giesst dieses in flache, am Boden gleichmässig durchlöchernte Blechgefässe und lässt das in Tropfen durch die Sieböffnungen fliessende Blei meist in einem etwa 60 m. hohen Turme herab- und unten in Behälter mit Wasser einfallen. Das erhaltene Produkt wird dann nach dem Ablassen des Wassers zunächst sortiert, was in einfacher Weise dadurch geschieht, dass man dasselbe über ein schräg gelegtes Brett laufen lässt, wobei die gleichmässig runden Körner geradeaus laufen, während die fehlerhaften (eckigen und eiförmigen) seitwärts abfallen. Durch mehrmaliges Wiederholen dieses Prozesses erhält man schliesslich sehr gleichmässiges Schrot, welches dann noch geglättet und polirt wird, indem dasselbe mit Graphit in um ihre Axe rotierende Cylinder gebracht wird.

**Erkl. 1587.** Bleirohre werden fabriziert, indem man geschmolzenes Metall kurz vor dem Erstarren durch ringförmige Oeffnungen presst.

Stoffen, Chemie II.

Kohlendioxyds und der Sulfate auf der metallischen Oberfläche sich eine Schicht von unlöslichem kohlen-saurem Blei bzw. schwefelsaurem Blei bildet, welche die Berührung des Wassers mit dem Metall aufhebt. Gegen Säuren zeigt es folgendes Verhalten: Auf kompakte Massen wirken Schwefelsäure und Salzsäure fast gar nicht ein<sup>1)</sup>, leichter auf das pulverförmige Metall, indem Bleisulfat bzw. Bleichlorid entstehen, welche in Wasser unlöslich bzw. schwerlöslich sind. Von Salpetersäure, selbst verdünnter, wird das Blei gelöst, indem es in (leicht lösliches) Bleinitrat =  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , entsprechend der Gleichung:



übergeht.

Aus den Lösungen der Bleisalze wird das Blei durch Eisen und Zink in kristallinischer Form abgeschieden<sup>2)</sup>.

Das metallische Blei findet eine äusserst vielseitige Anwendung; so dient es unter anderem:

a). als Blech zur Herstellung von Bedachungen sowie bei der Fabrikation der englischen Schwefelsäure zur Auskleidung der sogen. Bleikammern,

b). zum Giessen von Kugeln und Schrot<sup>3)</sup>,

c). zur Herstellung der Bleiröhren<sup>4)</sup> für Gas- und Wasserleitungen,

d). zum Befestigen eiserner Gegenstände im Mauerwerke,

e). mit Antimon legiert zur Bereitung des sogen. Letternmetalls<sup>5)</sup> und als Legierung mit Zinn für die Herstellung des sogen. Schnelllotes.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1584.

<sup>2)</sup> " " 1585.

<sup>3)</sup> " " 1586.

<sup>4)</sup> " " 1587.

<sup>5)</sup> " " 1588.

**Erkl. 1588.** Eine in der Hauptsache aus 4—5 Teilen Blei und 1 Teil Antimon bestehende Legierung bildet das Material für die typographischen Lettern und kommt als Hartblei oder Letternmetall in den Handel. Dasselbe besitzt eine bedeutende Härte. Legierungen, welche gleiche Teile Blei und Zinn enthalten, finden als sog. Schnellloth zum Löthen Verwendung; der Schmelzpunkt desselben liegt bei 186°.

## 122). Ueber die Verbindungen des Bleies.

**Frage 304.** Was ist im allgemeinen über die Bleiverbindungen zu bemerken?

**Erkl. 1589.** Mit dem Sauerstoff bildet das Blei fünf Oxyde:

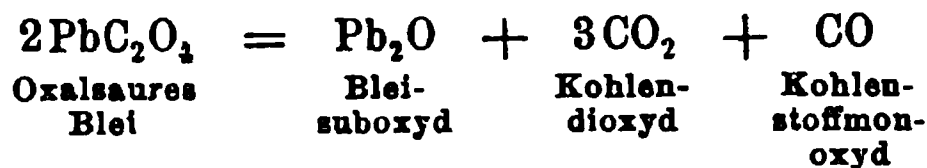
- |                   |   |                                |
|-------------------|---|--------------------------------|
| 1) Bleisuboxyd    | = | Pb <sub>2</sub> O              |
| 2) Bleioxyd       | = | PbO                            |
| 3) Bleisesquioxyd | = | Pb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 4) Bleisuperoxyd  | = | PbO <sub>2</sub>               |
| 5) Mennige        | = | Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> |

**Antwort.** Die anorganischen Verbindungen des Bleies enthalten, wenn man von den Oxyden<sup>1)</sup> absieht, durchweg das Blei als zweiwertiges Element, entsprechen der allgemeinen Formel = Pb<sub>m</sub>, und werden als Bleioxydverbindungen bezeichnet.

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1589—1593.

**Frage 305.** Welche Bleiverbindungen besitzen Wichtigkeit, was ist über deren Herstellung, Eigenschaften und Verwendung zu bemerken?

**Erkl. 1590.** Das Bleisuboxyd = Pb<sub>2</sub>O, welches in reiner Form beim Glühen von oxalsaurem Blei an der Luft entsprechend der Gleichung:



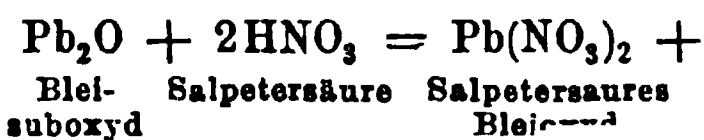
erhalten wird und neben Blei und Bleioxyd einen Bestandteil der beim Erhitzen von metallischem Blei an der Luft entstehenden Bleiasche bildet, stellt ein schwarzes Pulver dar, welches beim Erhitzen unter Luftabschluss in metallisches Blei und Bleioxyd:



beim Erhitzen an der Luft unter Sauerstoffaufnahme in Bleioxyd übergeht:



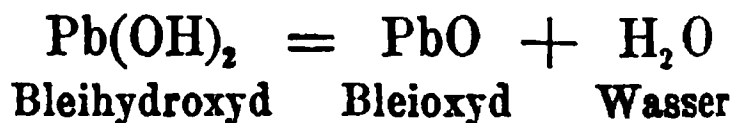
Von verdünnten Säuren z. B. Salpetersäure wird es zunächst unter Abscheidung von metallischem Blei in das entsprechende Oxydsalz verwandelt, wie es der folgenden Gleichung entspricht:



**Antwort.** Wichtigkeit besitzen hauptsächlich:

- |                         |       |   |                                     |
|-------------------------|-------|---|-------------------------------------|
| a). Bleioxyd            | . . . | = | PbO,                                |
| b). Bleihydroxyd        | . .   | = | Pb(OH) <sub>2</sub> ,               |
| c). Salpetersaures Blei |       | = | Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , |
| d). Kohlensaures Blei   |       | = | PbCO <sub>3</sub> ,                 |
| e). Chlorblei           | . . . | = | PbCl <sub>2</sub> ,                 |
| f). Schwefelsaures Blei |       | = | PbSO <sub>4</sub> .                 |

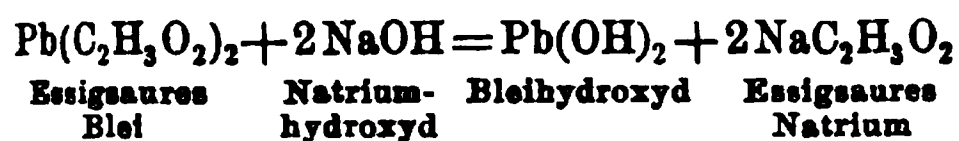
1). Das **Bleioxyd** = PbO entsteht<sup>1)</sup> beim Glühen von Blei an der Luft und wird hierbei entweder als gelbes feines Pulver (sog. Massicot) gewonnen, sobald die Temperatur nicht bis zum Schmelzpunkte des Oxyds gesteigert wird, oder, falls die Temperatur die angegebene Höhe erreicht, als gelbrote kristallinische Masse, die sich zu einem rotgelben Pulver verreiben lässt (Bleiglätte oder Lithargyrum, zuweilen auch Silberglätte genannt). Auch durch Erhitzen von Bleihydroxyd, kohlensaurem und salpetersaurem Blei lässt es sich erhalten. Aus den letzteren drei Verbindungen entsteht es im Sinne der Gleichungen:



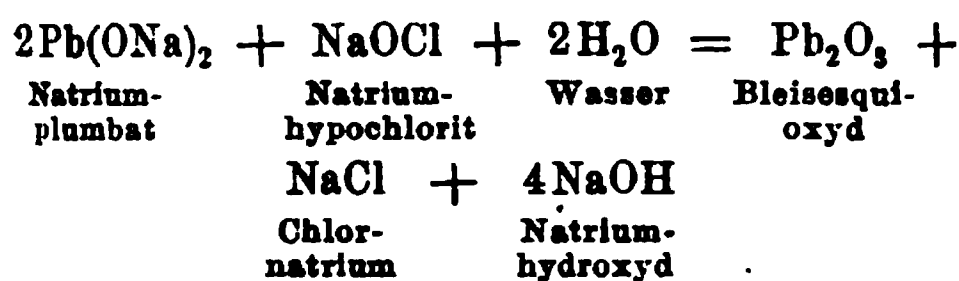
Siehe Erkl. 1593.



**Erkl. 1590a.** Das Bleisesquioxid =  $Pb_2O_3$  ist auf folgendem Wege erhalten worden: Man setzt zu einer Lösung von essigsaurem Blei =  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  solange Natronlauge, bis das gemäss der Gleichung:

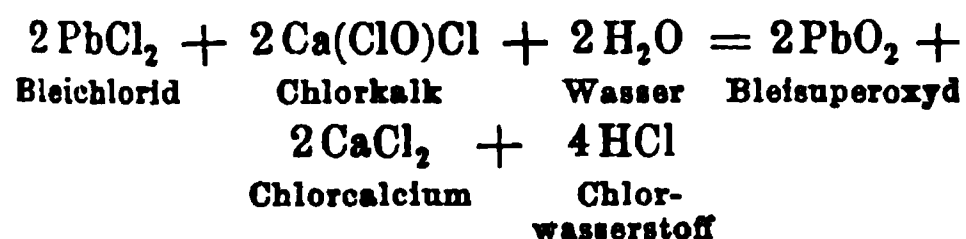


entstandene Bleihydroxyd sich wieder aufgelöst hat. Letzteres befindet sich alsdann als sog. Natriumplumbat =  $Pb(ONa)_2$  in der Lösung. Fügt man alsdann vorsichtig eine Auflösung von Natriumhypochlorit hinzu, so scheidet sich unter Gelbfärbung das Sesquioxid aus, dessen Bildung im Sinne der folgenden Gleichung verläuft:

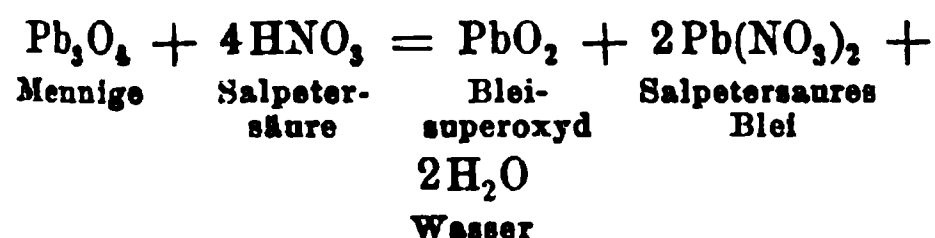


Dasselbe stellt ein rötlichgelbes Pulver dar, welches beim Erhitzen unter Sauerstoffabgabe in Bleioxyd übergeht. Von starken Mineralsäuren wird es in Oxyd und Superoxyd ( $PbO_2$ ) zerlegt, welche ihrerseits von der betreffenden Säure weiter umgesetzt werden.

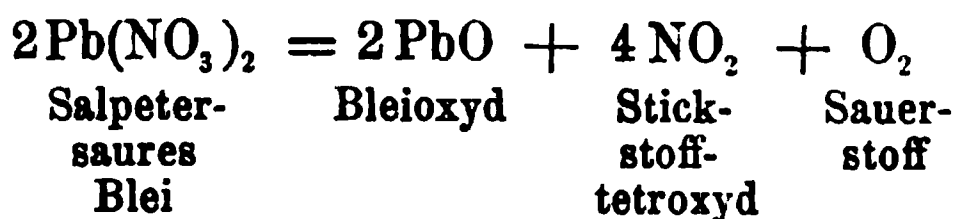
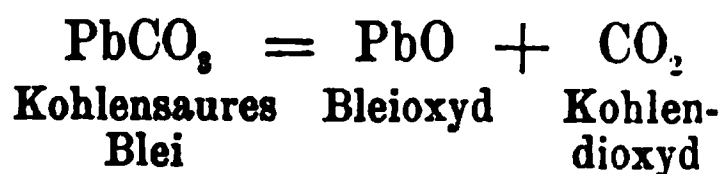
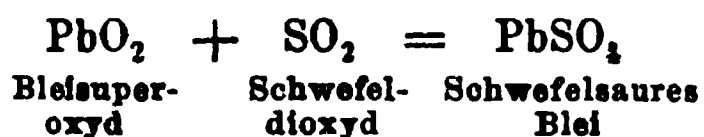
**Erkl. 1591.** Das Bleisuperoxyd =  $PbO_2$ , welches sich in der Natur als Schwerbleierz findet, wird am einfachsten durch Auflösen von Bleichlorid in heisser Chlorcalciumlösung und Vermischen der so entstandenen Lösung mit Chlorkalklösung gewonnen. Seine Bildung entspricht der Gleichung:



Auch beim Behandeln von Mennige  $Pb_3O_4$  mit wenig verdünnter Salpetersäure entsteht Bleisuperoxyd neben löslichem Bleinitrat:

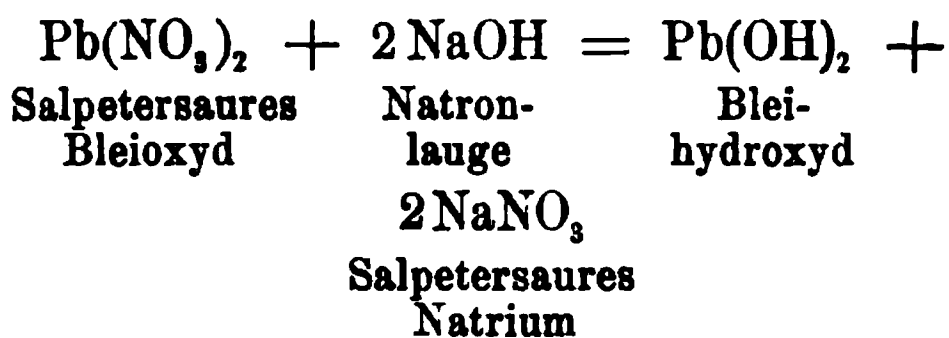


Das Bleisuperoxyd stellt ein dunkelbraunes Pulver dar, welches sich beim Glühen unter Verlust der Hälfte seines Sauerstoffs in Bleioxyd ( $PbO$ ) verwandelt. An leicht oxidierbare Substanzen giebt es Sauerstoff schon bei gewöhnlicher oder wenig höherer Temperatur ab, worauf seine Anwendung als Oxydationsmittel beruht. Mit Schwefeldioxyd vereinigt es sich unter Erhitzen zu schwefelsaurem Blei entsprechend der Gleichung:

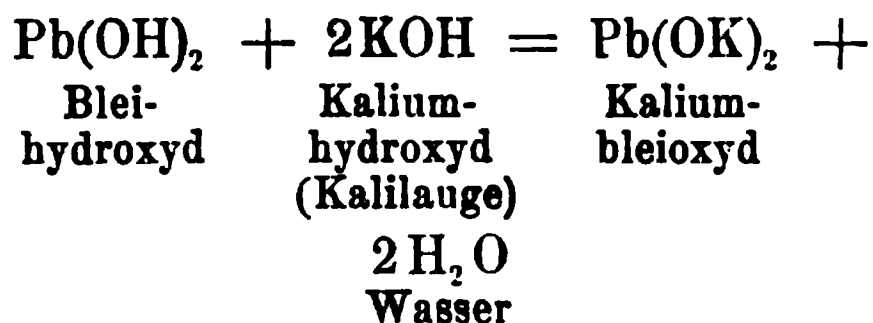


Das Bleioxyd, welches auch kristallisiert und zwar in rhombischen Formen erhalten ist, verwandelt sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unter Aufnahme von Kohlendioxyd und Wasser in basisch-kohlensaures Salz. In Wasser ist es wenig (etwa in 7000 Teil.) löslich. Von Säuren wird es leicht unter Bildung der betreffenden Salze zersetzt, von Schwefelsäure wird es in unlösliches Sulfat ( $PbSO_4$ ) verwandelt. Beim Erhitzen schmilzt es zu einem gelben Glas (sog. Bleiglas). Durch Einwirkung von Wasserstoff oder Kohlenstoffmonoxyd wird es zu Metall reduziert.

2) Das Bleihydroxyd oder Bleioxydhydrat =  $Pb(OH)_2$  wird mittelst Alkalien aus den Lösungen der Bleisalze z. B. aus einer solchen von salpetersaurem Bleioxyd durch Zusatz von Natronlauge entsprechend der folgenden Gleichung abgeschieden:

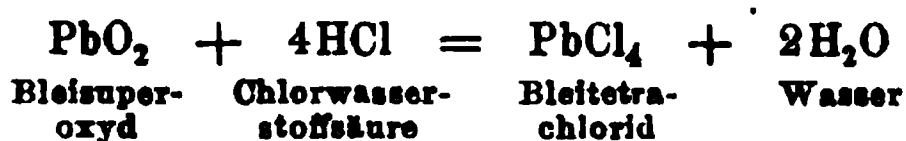


Dasselbe <sup>1)</sup> fällt als weisser voluminöser Niederschlag aus und bildet nach dem Trocknen ein weisses Pulver. In Wasser ist es etwas löslich, so dass es letzterem alkalische Reaction erteilt. In überschüssiger Kali- oder Natronlauge löst es sich leicht unter Bildung von Kalium- oder Natriumbleioxyd gemäss der Gleichung:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1594.

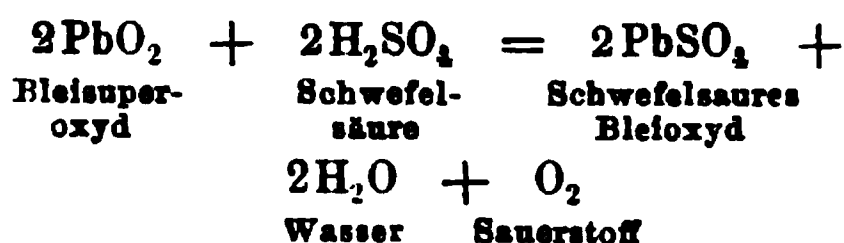
Es wird von kalter Salpetersäure kaum angegriffen, von Salzsäure aber unter Bildung von Bleitetrachlorid =  $\text{PbCl}_4$  gelöst:



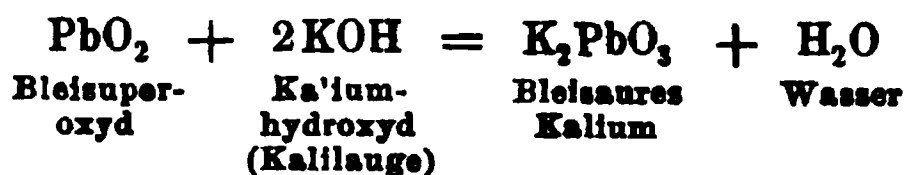
Das entstandene Tetrachlorid zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erhitzen unter Abgabe von Chlor in Bleichlorid entsprechend der Gleichung:



Wird das Bleisuperoxyd mit Schwefelsäure erwärmt, so geht es im Sinne der Gleichung:



unter Sauerstoffabgabe in Bleisulfat über. In konzentrierter Kali- oder Natronlauge löst es sich beim Erwärmen vollständig auf, indem gemäss der Gleichung:



bleisaures Kalium entsteht, welches beim Verdampfen der so erhaltenen Auflösung im Exsiccator als dreifach gewässertes Salz zurückbleibt.

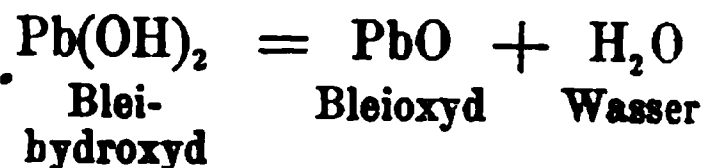
Das Bleisuperoxyd wird technisch in grosser Menge fabriziert, da es zusammen mit Bleinitrat für die Zündmasse der Reibezündhölzer verwandt wird. Ein solches Gemenge erhält man, wie oben angegeben, durch Behandeln von Mennige mit wenig Salpetersäure und vorsichtiges Eindampfen, bis die unzersetzt gebliebene Säure verjagt ist.

**Erkl. 1592.** Die sog. Mennige =  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  wird wegen ihrer vielseitigen Verwendung technisch dargestellt. Zu diesem Zwecke wird möglichst reines Blei in Flammenöfen erhitzt, das hierbei entstehende Bleioxyd fein gemahlen und dieses von neuem vorsichtig bei 300—450° erhitzt, ohne dass ein Schmelzen der Masse stattfindet. Die aus dem Bleioxyd gemäss der Gleichung:

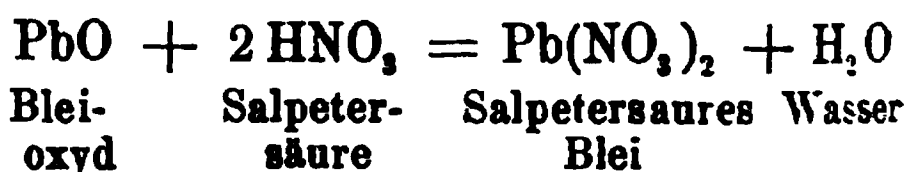
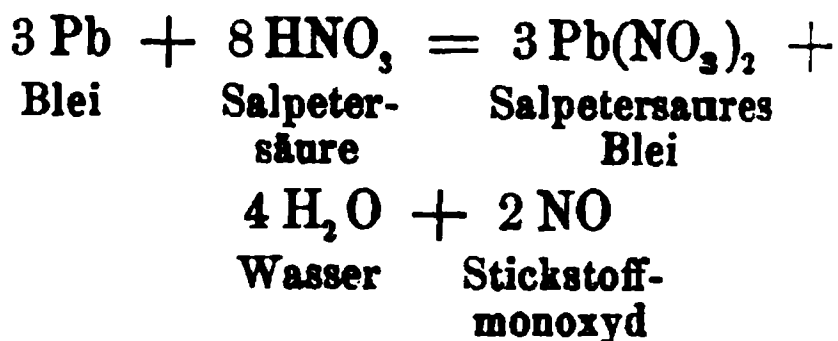


erhaltene Mennige bildet ein lebhaft rotes Pulver mit einem Stich ins Gelbliche. Beim Erhitzen färbt es sich dunkler, nimmt jedoch beim Erkalten die frühere Farbe wieder an. Von Säuren, z. B. Salpetersäure wird es zerlegt, indem unlösliches Bleisuperoxyd =  $\text{PbO}_2$  sich abscheidet, während das gleichfalls entstehende Bleioxyd ( $\text{PbO}$ ) als Bleinitrat in Lösung geht. In reinen Säuren ist demnach Mennige nur zum Teil löslich; sie wird von ersteren aber vollständig gelöst, wenn man

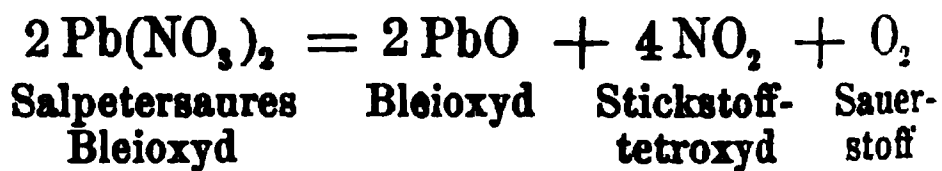
An der Luft absorbiert es, ähnlich dem Bleioxyd, allmählich Kohlendioxyd und verwandelt sich in kohlensaures Blei. Beim Erhitzen zersetzt es sich (gegen 130°) in Bleioxyd unter Abspaltung von Wasser:



3). Das **salpetersaure Bleioxyd**<sup>1)</sup> oder Bleinitrat =  $\text{Pb(NO}_3)_2$  entsteht beim Auflösen von Blei oder Bleioxyd in verdünnter Salpetersäure entsprechend den Gleichungen:



Beim Eindampfen so erhaltener Lösungen scheidet es sich in regulären wasserfreien Octaedern<sup>2)</sup> aus. In Wasser ist es leicht löslich<sup>3)</sup>, weniger leicht dagegen bei Anwesenheit freier Salpetersäure. Bei Rotglut schmilzt es zunächst, zersetzt sich dann unter Abgabe von Sauerstoff und Stickstofftetroxyd in Bleioxyd gemäss der Gleichung:



Ausser dem neutralen salpetersauren Bleioxyd existieren noch verschiedene basisch-salpetersaure Salze des Bleies wie:

- a). halbgesättigt-salpetersaures Blei . . . =  $\text{Pb(OH)NO}_3$ ,
- b). drittelgesättigt-salpetersaures Blei . . . =  $3\text{PbO} + \text{N}_2\text{O}_5$ .

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1595.

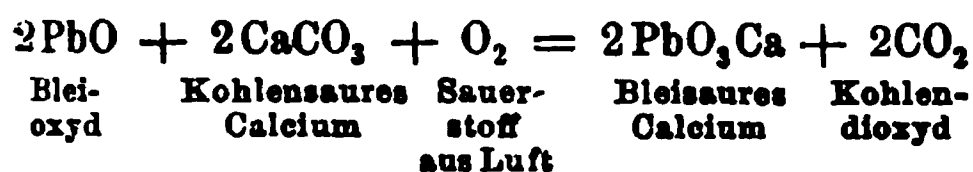
<sup>2)</sup> „ „ 1596.

<sup>3)</sup> „ „ 1597.

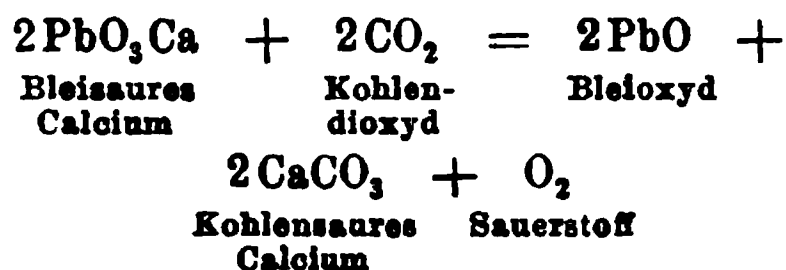
eine organische Verbindung z. B. Oxalsäure hinzusetzt, da diese sich auf Kosten des Sauerstoffs der Mennige oxydiert und das so entstandene Bleioxyd von der Säure z. B. Salpetersäure in lösliches Bleinitrat übergeführt wird.

Die Mennige findet Anwendung als Malerfarbe, zur Darstellung des Bleiglas, gewisser Glasuren und hauptsächlich zu Anstrichfarben für Eisenteile, um dieselben vor dem Rosten zu schützen etc.

**Erkl. 1593** Das Bleioxyd =  $\text{PbO}$  hat in allerneuster Zeit Verwendung zur kontinuierlichen Erzeugung von Sauerstoffgas gefunden. Zu diesem Zwecke wird ein Gemisch von ersterem mit kohlen-saurem Kalk an der Luft geglüht. Letztere giebt Sauerstoff an das Bleioxyd und, indem aus dem Calciumkarbonat Kohlendioxyd entweicht, entsteht sog. bleisaures Calcium gemäss der Gleichung:



Hierauf wird die Masse etwas erkalten gelassen und nun Kohlendioxyd darüber geleitet. Im Sinne der Gleichung:

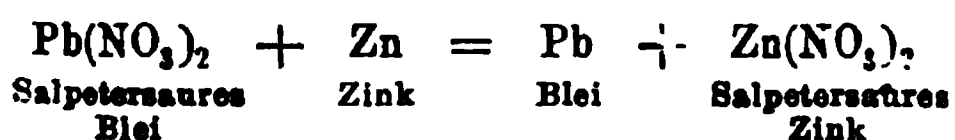


entsteht unter Abgabe des vorher aus der Luft aufgenommenen Sauerstoffs ein Gemenge von Bleioxyd und kohlensaurem Kalk, welches von neuem entsprechend der ersteren Gleichung verwandt wird.

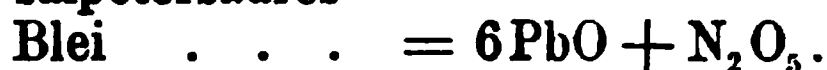
**Erkl. 1594.** Die Löslichkeit des Bleihydroxyds =  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  in Wasser ist von Bedeutung, da Wasser, welches Bleiröhren z. B. die gewöhnlichen Leitungsröhren passiert, dieses aufnimmt, weil das metallische Blei von „reinem Wasser“ in Gegenwart von Luft oberflächlich zu Hydroxyd oxidiert wird und durch dieses das Wasser gesundheitsschädlich werden kann. Es ist indessen zu beachten, dass Wasser, welches Kohlensäure oder Mineralsalze (Karbonate bzw. Sulfate) gelöst enthält, kein Bleihydroxyd aus dem Blei des Röhrenmaterials aufnimmt, da in diesem Falle durch weitere Umsetzung des Hydroxyds unlösliches kohlen-saures bzw. schwefelsaures Blei gebildet wird. Gefahr tritt erst dann wieder ein, wenn das Wasser sehr viel Kohlendioxyd enthält, da von letzterem auch das kohlen-saure Blei gelöst wird.

**Erkl. 1595.** Für die in Wasser löslichen Bleisalze z. B. das Bleinitrat sind folgende Reaktionen charakteristisch:

1). Zink fällt grau gefärbtes metallisches Blei in kristallinischer Form:

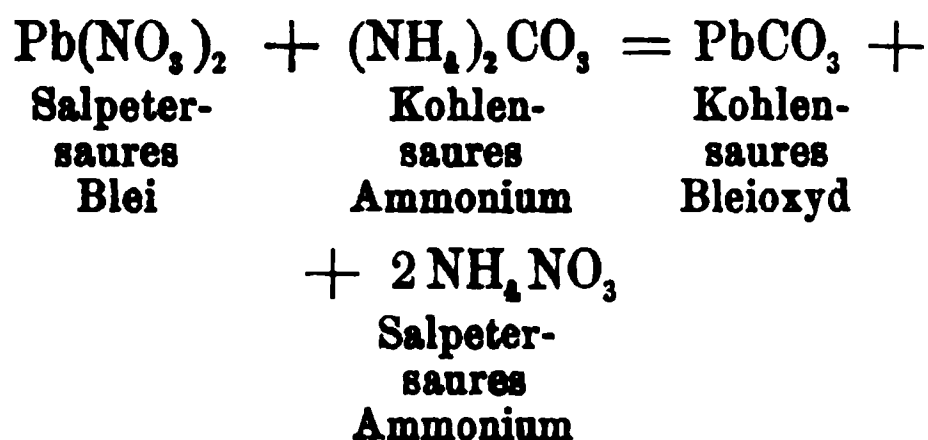


**c). sechstelgesättigt-salpetersaures**



Dieselben scheiden sich aus den Lösungen von Bleinitrat auf Zusatz von Salmiakgeist aus.

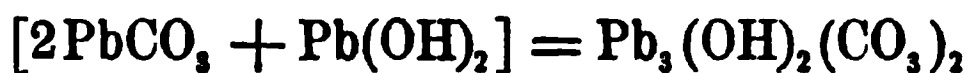
4). Das kohlensaure Bleioxyd oder Bleikarbonat =  $\text{PbCO}_3$ , welches auch natürlich vorkommt<sup>1)</sup>, scheidet sich in Form kleiner Kristalle auf Zusatz einer Lösung von kohlensaurem Ammon zu einer Bleinitratlösung aus. Seine Bildung entspricht der Gleichung:



Beim Vermischen wässriger Bleilösungen mit Lösungen von kohlensaurem Kalium oder Natrium entstehen basisch-kohlensaure Salze wechselnder Zusammensetzung.

Das neutrale Bleikarbonat ( $\text{PbCO}_3$ ) ist in reinem Wasser fast unlöslich, löst sich dagegen in kohlensäurehaltigem Wasser, indem es in (lösliches) saures kohlensaures Blei verwandelt wird.

Wichtiger als das neutrale Bleikarbonat sind die basisch-kohlensauren Salze des Bleies, da dieselben wegen ihrer Verwendung als weisse Deckfarbe (sog. Bleiweiss) technisch dargestellt werden. Das technische Bleiweiss, welches meistens die folgende Zusammensetzung besitzt:



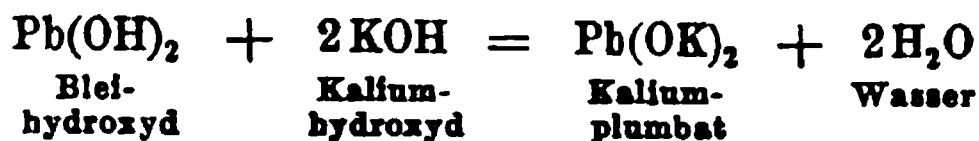
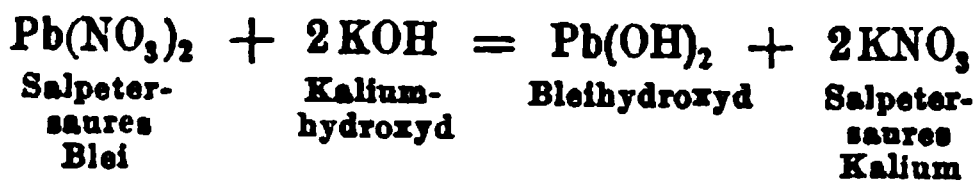
und früher fast ausschliesslich nach der holländischen Methode<sup>2)</sup> dargestellt wurde, wird jetzt auf rationellere Weisse durch Auflösen von Bleioxyd (Bleiglätte) in Essigsäure und durch Einleiten von Kohlendioxyd in die so entstandene Lösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd fabriziert<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1598.

2) „ „ 1599 und 1600.

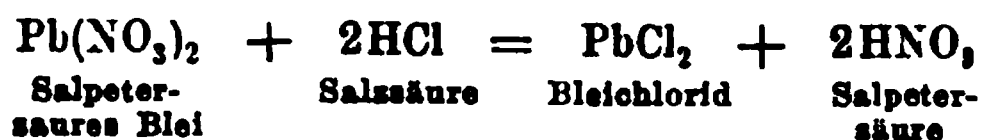
3) " " 1601.

2). Natron- bzw. Kalilauge scheiden weisses im Ueberschusse des Fällungsmittels als Natrium- bzw. Kaliumplumbat lösliches Bleihydroxyd aus:

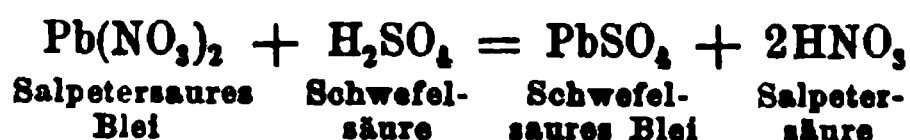


Salmiakgeist fällt weisses basisches Salz.

3). Salzsäure scheidet weisses in vielem heissem Wasser leicht lösliches Bleichlorid aus:



d). Auf Zusatz von Schwefelsäure entsteht weisses unlösliches Bleisulfat:



5). Kaliumbichromat =  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  bedingt Abscheidung von gelbem Bleichromat, welches in Natronlauge löslich, in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist:



6) Schwefelwasserstoff erzeugt schwarzes Bleisulfid:



**Erkl. 1596.** Das salpetersaure Blei =  $\text{Pb(NO}_3)_2$  ist isomorph mit dem salpetersauren Baryum =  $\text{Ba(NO}_3)_2$ <sup>1)</sup>.

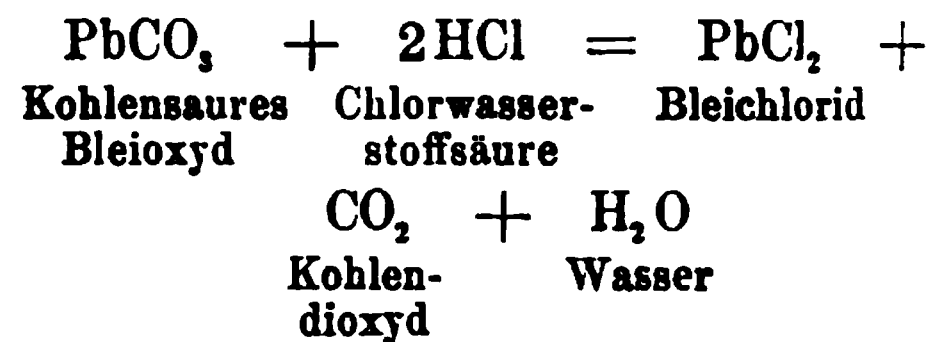
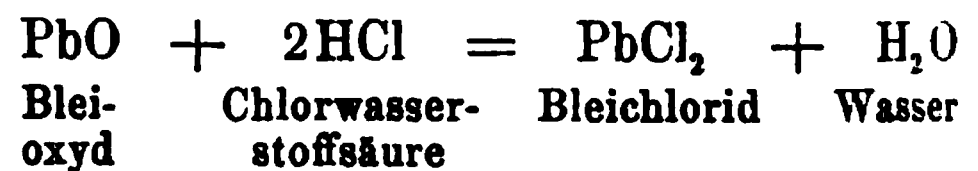
**Erkl. 1597.** 100 Teile Wasser lösen bei 0° etwa 38 Teile, bei 10° ca. 48 Teile und bei 100° etwa 140 Teile des salpetersauren Bleies.

**Erkl. 1598.** Ueber das Vorkommen des kohlensauren Bleies in der Natur vergleiche Erkl. 1574b.

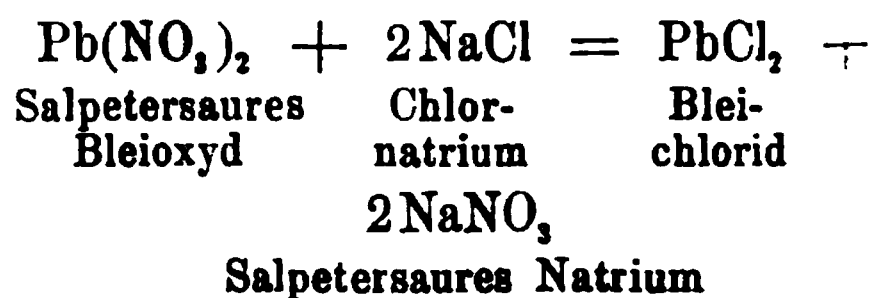
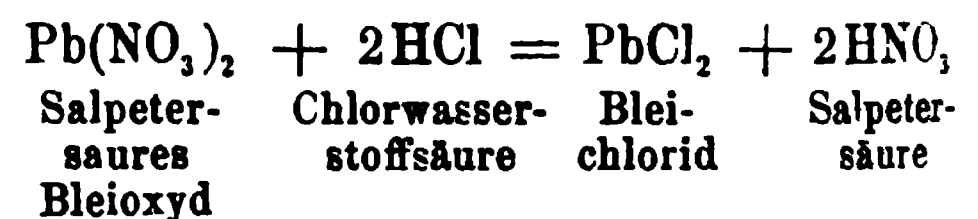
**Erkl. 1599.** Bei der sog. holländischen Methode zur technischen Gewinnung von Bleiweiss werden irdene Töpfe am Boden mit etwas noch gährungsfähigem Essig gefüllt und dann aufgerollte Bleiplatten hineingestellt, ohne dass letztere mit dem Essig in Berührung kommen. Man bedeckt die Tiegel mit einem Deckel und stellt sie reihenweise in sog. Beete von Pferdemist. Letzterer beginnt allmählig zu gähren und erzeugt eine Temperaturerhöhung, so dass der in den irdenen Töpfen befindliche Essig

Dasselbe stellt ein schneeweisses Pulver dar und dient zur Bereitung von weisser Oelfarbe. Wegen seiner Giftigkeit und seiner unangenehmen Eigenschaft, an schwefelwasserstoffhaltiger Luft infolge der Bildung von Schwefelblei ( $\text{PbS}$ ) schwarz zu werden<sup>1)</sup>, ist es jedoch mehr und mehr durch das Zinkweiss ( $\text{ZnO}$ ) und Permanentweiss ( $\text{BaSO}_4$ ) in der Malerei verdrängt.

5). Das Chlorblei oder Bleichlorid =  $\text{PbCl}_2$  ist unter anderem durch Behandlung von Bleioxyd oder kohlensaurem Bleioxyd mit Salzsäure zu erhalten:



Auch auf Zusatz von Salzsäure oder der Lösung eines Chlorids (z. B. Kochsalz) zu einer Bleisalzlösung (z. B. Bleinitrat) scheidet sich das entsprechend den Gleichungen:



entstandene Chlorblei infolge seiner Schwerlöslichkeit besonders in kaltem Wasser aus.

Dasselbe kristallisiert aus seiner heissen wässrigen Auflösung in rhombischen langen Kristallnadeln, welche in kaltem Wasser sehr schwer<sup>2)</sup>, in heissem leichter löslich und in absolutem Weingeist ganz unlöslich sind. Es schmilzt beim Erhitzen und erstarrt zu einer hornartigen Masse.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1602.

<sup>2)</sup> „ „ 1603.

<sup>1)</sup> Siehe Antw. auf Frage 181 unter 2.

verdampft und die Bleiplatten allmählig in basisch-essigsaures Bleioxyd verwandelt. Da nun in Folge von Gährung aus dem angewandten Dünger gleichzeitig Kohlendioxyd entsteht, so verwandelt dieses das gebildete basisch-essigsaure Blei in basisch-kohlensaures Blei d. i. Bleiweiss.

**Erkl. 1600.** Ein diesem Verfahren nachgebildetes und hauptsächlich in Deutschland angewandtes besteht darin, dass man in grossen Kammern auf besonderen Gestellen Bleiplatten aufhängt, in die Kammern Essigdämpfe und darauf Kohlendioxyd leitet. Letzteres verwandelt auch hier das zuerst entstandene basisch-essigsaure Blei in Bleiweiss.

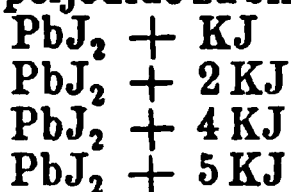
**Erkl. 1601.** Die Fabrikation des Bleiweisses in Frankreich erfolgt weit praktischer, indem man Bleiglätte (PbO) durch Behandlung mit Essigsäure in eine Lösung von basisch-essigsaurem Blei verwandelt und diese mit Kohlendioxydgas sättigt, wodurch das entstandene Bleiweiss direkt abgeschieden wird.

**Erkl. 1602.** Ueber die Verwendung des Wasserstoffhyperoxyds zum Wiederauffrischen schwarzgewordener, mit bleiweisshaltiger Farbe hergestellter Oelgemälde vgl. Bd. I. Erkl. 488.

**Erkl. 1603.** 1 Teil Chlorblei bedarf zu seiner Auflösung 135 Teile kaltes Wasser; bei Gegenwart von Salzsäure ist die Löslichkeit noch geringer.

**Erkl. 1604.** Es sind verschiedene sog. basische Bleichloride oder Bleioxychloride bekannt, welche durch Zusammenschmelzen von Chlorblei mit Bleioxyd erhalten werden. Einige derselben finden als Malerfarbe Verwendung. Dahin gehören das Turner'sche Gelb =  $(3\text{PbO} + \text{PbCl}_2)$ , das Casseler Gelb =  $7\text{PbO} + \text{PbCl}_2$  u. a. Letzteres wurde namentlich, bevor das Chromgelb bekannt war, vielfach benutzt.

**Erkl. 1605.** Das Bleibromid =  $\text{PbBr}_2$  ist dem Chloride im allgemeinen ähnlich. Das Jodid =  $\text{PbJ}_2$  und Fluorid =  $\text{PbF}_2$  sind ebenfalls bekannt und entsprechen dem Chlorblei. Zu erwähnen ist die leichte Löslichkeit des Jodbleis in Jodwasserstoffsäure und Jodkalium. Die genannte Säure löst das Jodid als sogenanntes Wasserstoffbleijodid =  $\text{PbH}_2\text{J}_4$  oder  $\text{PbJ}_2 + 2\text{HJ}$ . Mit Kaliumjodid vermag es verschiedene Doppeljodide zu bilden, von welchen:



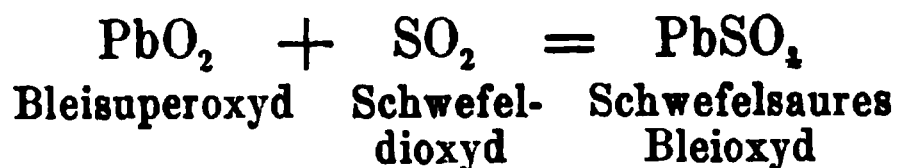
näher untersucht worden sind.

**Erkl. 1606.** Die sauerstoffhaltigen halogenwasserstoffsäuren Bleisalze sind gleichfalls dargestellt, besitzen aber keinerlei praktische Bedeutung.

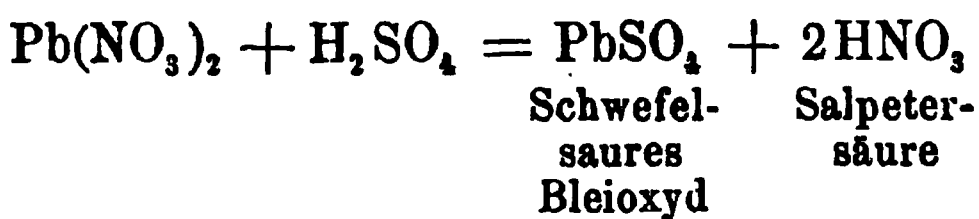
dem sog. Hornblei. Mit Ammoniakgas vereinigt es sich zu der Verbindung:  $2\text{PbCl}_2 + 3\text{NH}_3$ . Wird es mit Salzsäure übergossen und in die so erhaltene Flüssigkeit Chlorgas eingeleitet, so löst sich allmählig das Chlorblei unter Rotfärbung und Umwandlung in Bleitetrachlorid =  $\text{PbCl}_4$ , welches äusserst leicht zeretzlich ist und auf Zusatz von Wasser in Bleisuperoxyd übergeht <sup>1)</sup>.

6). Das schwefelsaure Bleioxyd oder Bleisulfat =  $\text{PbSO}_4$ , welches sich auch natürlich findet <sup>2)</sup>, wird künstlich dargestellt:

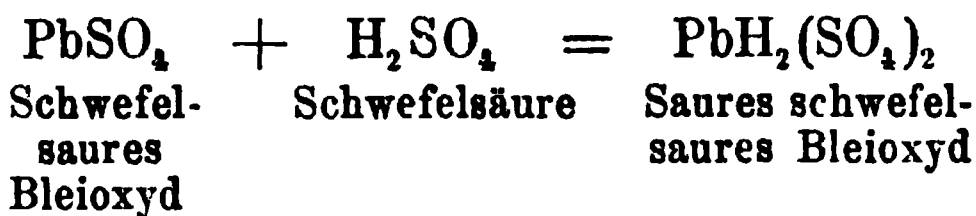
a). durch Ueberleiten von Schwefeldioxyd über Bleisuperoxyd gemäss der Gleichung:



b). am einfachsten auf Zusatz von Schwefelsäure zu den wässrigen Auflösungen der Bleisalze z. B. zu einer solchen von salpetersaurem Blei im Sinne der folgenden Gleichung:



Dasselbe bildet ein amorphes oder kristallinisches weisses Pulver, welches in Wasser fast unlöslich ist <sup>3)</sup>, von Kali- oder Natronlauge sowie von Ammonsalzlösungen leicht aufgelöst wird. In heisser konzentrierter Schwefelsäure löst es sich unter Bildung eines (löslichen) sauren Salzes, welches entsprechend der Gleichung:



entsteht und auf vorsichtigen Zusatz von wenig Wasser sich in glänzenden Kristallen abscheidet, die von vielem Wasser in

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1604, 1605 und 1606.

<sup>2)</sup> „ Erkl. 1607.

<sup>3)</sup> „ „ 1608.

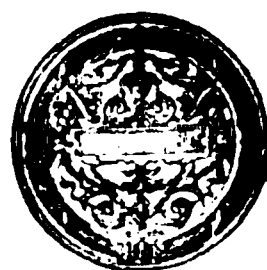




1104. Heft.

Preis  
des Heftes  
**85 Pf.**

Chemie  
und chemische Technologie.  
Zweiter Band.  
Forts. v. Heft 1103. — Seite 481—496.



**Vollständig gelöste**  
**Aufgaben-Sammlung**

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —  
mit  
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten  
erläutert durch

**viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,**  
aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für  
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.  
zum einzig richtigen und erfolgreichen  
Studium, zur Forthilfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung  
der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von  
**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse  
in Frankfurt a. M.  
unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

**Chemie und chem. Technologie**

Zweiter Band.

Nach dem System Kleyer bearbeitet  
von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Forts. v. Heft 1103. — Seite 481—496.

**Inhalt:**

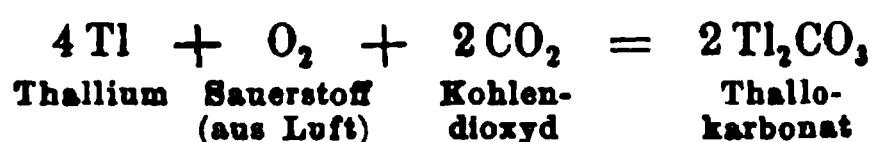
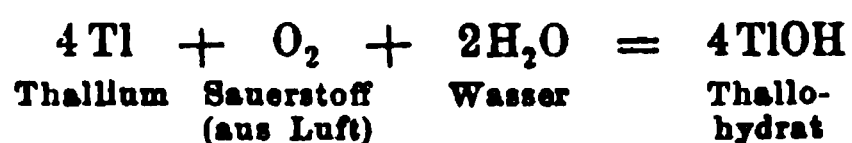
Ueber das Blei. — Ueber die Verbindungen des Bleies. — Ueber das Thallium. — Ueber die Verbindungen des Thalliums. — Ueber das Zinn — Ueber die Verbindungen des Zinns.

Stuttgart 1892.  
Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann  
durch jede Buchhandlung bezogen werden.

**Zinn.** Wie letzteres Element besitzt es auch die Eigenschaft beim Biegen einen scharfen knisternden Ton von sich zu geben (sog. Geschrei). In völlig reinem Zustande erreicht sein Glanz den des reinen Quecksilbers.

**Erkl. 1621.** Das Thallium wird am praktischsten in verschlossenen Flaschen unter Wasser aufbewahrt. Es ist nämlich zu beachten, dass es bei Luftzutritt vom Wasser allmählich gelöst wird, indem es in Thallohydroxyd und Thallokarbonat verwandelt wird, welche beide in Wasser löslich sind. Diese Umsetzungen entsprechen den Gleichungen:



lösliche Hydroxyde ausgefällt. Beim Eindampfen der abermals filtrierten Lösung kristallisiert reines Thallosulfat =  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  aus, welches schliesslich in wässriger Lösung durch Einwerfen von Zinkabfällen zersetzt wird, wobei metallisches Thallium erhalten wird<sup>1)</sup>.

Das metallische Thallium<sup>2)</sup> besitzt weisse Farbe<sup>3)</sup>, Härte des Natriums und das spezifische Gewicht 11,8. Gegen  $290^\circ$  schmilzt es und in starker Rotglut verdampft es. An feuchter Luft erleidet es rasch Oxidation unter Bildung von Thallohydrat, bei gewöhnlicher Temperatur wird Wasser von demselben nicht zersetzt<sup>4)</sup>. Von Salzsäure wird es schwer, von Schwefel- und Salpetersäure leicht gelöst. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit grüner Flamme.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1618.

<sup>2)</sup> „ „ 1619.

<sup>3)</sup> „ „ 1620.

<sup>4)</sup> „ „ 1621.

## 123). Ueber die Verbindungen des Thalliums.

**Frage 307.** Was ist über die Verbindungen des Thalliums zu bemerken?

**Erkl. 1622.** Das Thallium gehört zu denjenigen Elementen, welche eine wechselnde Wertigkeit besitzen, wie es sich in den Verbindungen ausspricht. Während es in den Oxyd-, den sog. Thallverbindungen, dreiwertig auftritt, leiten sich die Oxydul-, die sog. Thalloverbindungen, von dem einwertigen Element Thallium ab. Dieses Element nimmt eine besondere Stellung auch deshalb ein, weil dasselbe in den beiden Verbindungsstufen ein wechselndes chemisches Verhalten zeigt, insofern es den Charakter der Alkalimetalle und denjenigen des Bleies trägt.

Wegen der Löslichkeit des Thallohydrats =  $\text{TlOH}$  und des Thallokarbonats =  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$  in Wasser sowie der in beiden Fällen auftretenden alkalischen Reaktion nähert es sich den Alkalimetallen, deren Hydroxyde und Karbonate (Lithiumkarbonat ausgenommen) gleichfalls in Wasser löslich sind und eine alkalische Reaktion des letzteren bedingen. Viele Salze des Thalliums sind ferner mit solchen des Kaliums isomorph und beide Elemente bilden analoge Doppelsalze. In der Unlöslichkeit des Thallochlorids oder

**Antwort.** Das Thallium<sup>1)</sup> vermag zwei Reihen von Verbindungen<sup>2)</sup> zu bilden:

a). **Thallo-** oder Thalliumoxydulverbindungen, in denen das Thallium einwertig auftritt,

b). **Thalli-** oder Thalliumoxydverbindungen, welche sich vom dreiwertigen Thallium ableiten.

Von einiger Wichtigkeit sind die folgenden Verbindungen:

1). Thalloverbindungen:

- a). Thalliumoxydul =  $\text{Tl}_2\text{O}$ ,
- b). Thallokarbonat =  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$ ,
- c). Thalliumchlorür =  $\text{TlCl}$ ,
- d). Thallosulfat =  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$ ,

2). Thallverbindungen:

- e). Thallioxyd . . =  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ ,
- f). Thallinitrat . . =  $\text{Tl}_2(\text{NO}_3)_6$ ,
- g). Thallchlorid . . =  $\text{Tl}_2\text{Cl}_6$ ,
- h). Thallisulfat . . =  $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$ .

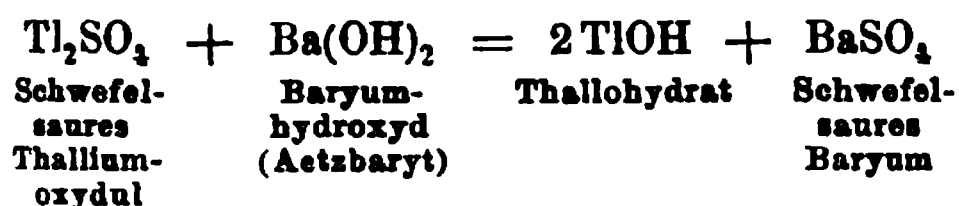
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1622.

<sup>2)</sup> „ „ Erkl. 1623.

Thalliumchlorürs ( $\text{TiCl}$ ) entspricht es dagegen dem Blei, dessen Chlorid gleichfalls unlöslich ist<sup>1)</sup>.

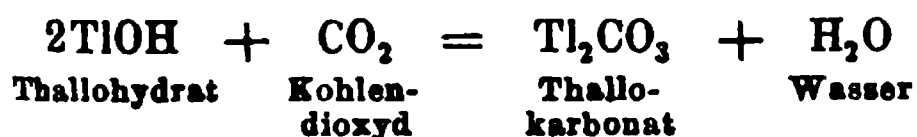
**Erkl. 1623.** Alle Thalliumverbindungen sind äusserst giftig und an der grünen Farbe leicht zu erkennen, welche sie beim Verbrennen der Bunsen'schen Flamme erteilen.

**Erkl. 1624.** Das Thallohydrat  $= \text{TiOH}$  lässt sich auch durch Zersetzung des Thalliosulfats mit Baryumhydroxyd erhalten, wobei es im Sinne der folgenden Gleichung entsteht:



Durch Eindampfen der vom unlöslichen schwefelsauren Baryum abfiltrierten Lösung lässt es sich leicht isolieren. Dass sich Thallohydrat aus Thalliummetall durch direkte Oxydation bei Anwesenheit von Wasser bildet, ist bereits in Erkl. 1621 erwähnt.

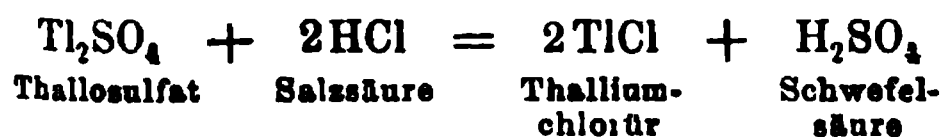
**Erkl. 1625.** Da metallisches Thallium an feuchter Luft unter Sauerstoffaufnahme und gleichzeitiger Mitwirkung des Wassers in Oxydulhydrat  $= \text{TiOH}$  übergeht und dieses weiter von dem Kohlendioxyd der Luft entsprechend der Gleichung:



in Thallokarbonat verwandelt wird, so ist es verständlich, weshalb auch beim Liegenlassen von metallischem Thallium an feuchter Luft kohlen-saures Oxydulsalz entsteht.

**Erkl. 1626.** Thallokarbonat  $= \text{Ti}_2\text{CO}_3$  wird bei gewöhnlicher Temperatur von etwa 20 Teilen Wasser gelöst.

**Erkl. 1627.** Versetzt man z. B. eine Thalliosulfatlösung mit Salzsäure, so scheidet sich direkt Thallochlorid aus. Die Bildung desselben erfolgt im Sinne der Gleichung:



**Erkl. 1628.** 100 Teile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur etwa 0,25 Teile, bei 100° selbst nur 1,4 Teile des Thalliumchlorürs.

**Erkl. 1629.** Beim Umkristallisieren aus heissem Wasser scheidet sich das Thallochlorid in würfelförmigen Kristallen aus.

1). Das Thalliumoxydul oder Thallooxyd  $= \text{Ti}_2\text{O}$  entsteht beim Erhitzen des Thallohydrates<sup>1)</sup>  $= \text{TiOH}$  unter Luftabschluss bei 100° entsprechend der Gleichung:



Dasselbe bildet ein schwarzes Pulver, welches sich in Wasser wieder zu Thallohydrat löst.

2). Das Thallokarbonat  $= \text{Ti}_2\text{CO}_3$ , welches aus dem Thalliumoxydul durch Absorption von Kohlendioxyd entsprechend der Gleichung:



sich bildet<sup>2)</sup>, ist in Wasser<sup>3)</sup> löslich (etwa in 20 Teilen) und kristallisiert beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung in Nadeln. Dasselbe lässt sich unzersetzt schmelzen, verliert aber oberhalb der Schmelztemperatur alles Kohlendioxyd und besitzt alkalische Reaktion.

3). Das Thalliumchlorür oder Thallochlorid  $= \text{TiCl}$  scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure<sup>4)</sup> zu den Thalliumoxydulsalzlösungen als weisser käsiger, nach längerem Stehen feinkörniger Niederschlag aus.

In Wasser, besonders salzsäurehaltigem, ist dasselbe wenig<sup>5)</sup> löslich, in heissen Lösungen von Natriumsulfat, Natriumkarbonat sowie Natriumhydroxyd löst es sich dagegen leicht. Beim Erkalten seiner Lösungen in Soda fällt es in kristallisierter Form<sup>6)</sup> aus. Beim Erhitzen schmilzt es, ähnlich dem Chlorsilber, zu einer braunen Masse, welche nach dem Erkaltenlassen wieder weisse Farbe annimmt. Mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid und Goldchlorid liefert es charakteristische Doppelsalze<sup>7)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1624.

<sup>2)</sup> „ „ 1625.

<sup>3)</sup> „ „ 1626.

<sup>4)</sup> „ „ 1627.

<sup>5)</sup> „ „ 1628.

<sup>6)</sup> „ „ 1629.

<sup>7)</sup> Siehe die Erkl. 1630, 1631, 1632 u. 1633.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1603.

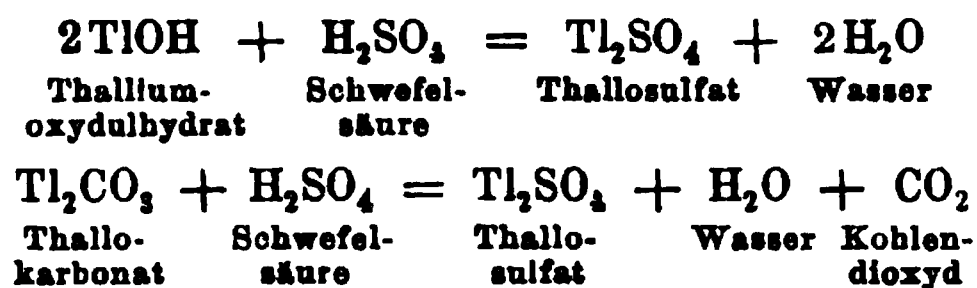
**Erkl. 1630.** Vermischt man wässrige Lösungen von Thallochlorid und Platinchlorid, so scheidet sich das Platindoppelsalz von der Zusammensetzung  $\text{PtCl}_4 + 2\text{TlCl}$  als gelber Niederschlag aus. Das entsprechende Quecksilberdoppelsalz besitzt die Formel:  $\text{HgCl}_2 + \text{TlCl}$ .

**Erkl. 1631.** Das Thalliumbromür =  $\text{TlBr}$  scheidet sich auf Zusatz von Bromwasserstoffsäure oder der Lösung eines löslichen Bromids zu Thallosalzlösungen gleichfalls als käsiger weisser Niederschlag aus. Dasselbe ist noch schwerer löslich als das Chlorür, welchem es im übrigen vollkommen gleicht.

**Erkl. 1632.** Das auf analoge Weise wie das Bromür zu erhaltende Thalliumjodür =  $\text{TlJ}$  fällt als citronengelber Niederschlag aus, welcher in heisser Kalilauge gelöst beim Erkalten in roten, glänzenden nach einiger Zeit sich gelb färbenden Blättchen kristallisiert.

**Erkl. 1633.** Auch die Thalliumoxydulsalze der Chlor- und Ueberchlorsäure, der Brom- und Jodsäure sind dargestellt worden.

**Erkl. 1634.** Thalliumoxydulhydrat und Thallokarbonat lösen sich in verdünnter Schwefelsäure unter Bildung von Thallosulfat entsprechend der Gleichungen:



**Erkl. 1635.** 1 Teil schwefelsaures Thalliumoxydul löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 21 Teilen Wasser.

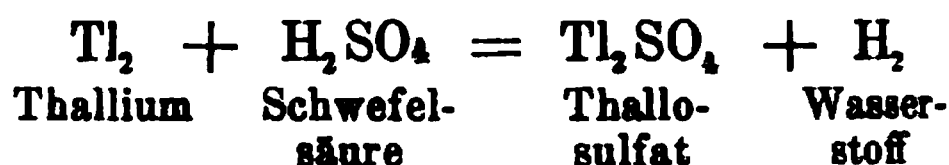
**Erkl. 1636.** Thallosulfat =  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  ist isomorph mit Kaliumsulfat =  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

**Erkl. 1637.** Das Thalliummagnesiumsulfat besitzt z. B. die Zusammensetzung  $\text{Tl}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Dasselbe entsteht beim Vermischen wässriger Lösungen von Thallium- und Magnesiumsulfat und scheidet sich bei genügender Konzentration direkt aus.

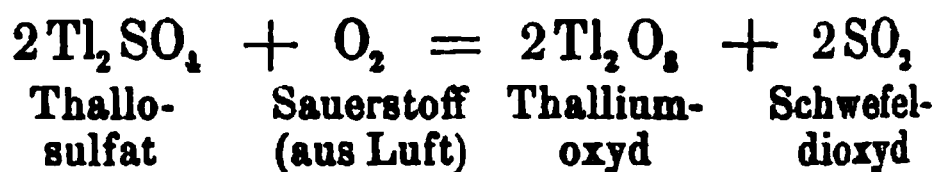
**Erkl. 1638.** Löst man das neutrale Thallosulfat in heisser verdünnter Schwefelsäure und lässt die so gewonnene Lösung erkalten, so scheidet sich das saure Thallosulfat in kurzen Prismen von der Zusammensetzung:  $\text{TlHSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  aus.

**Erkl. 1639.** Von dem Thallioxyd leiten sich die Thalliumoxydsalze ab, welche beim Auflösen des ersteren in verdünnten Säuren gewonnen werden. Dieselben sind nur wenig beständig und werden bereits von Wasser unter Abschei-

4). Das schwefelsaure Thalliumoxydul oder Thallosulfat =  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$ , welches beim Auflösen des Metalls<sup>1)</sup> in heisser Schwefelsäure entsprechend der Gleichung:



erhalten wird und auch beim Auflösen von Thalliumoxydulhydrat oder Thallokarbonat entsteht, kristallisiert in rhombischen, mit schwefelsaurem Kalium isomorphen Prismen, welche in heissem Wasser ziemlich leicht löslich<sup>2)</sup> sind. Beim Erhitzen unter Luftabschluss findet keinerlei Zersetzung statt, während bei Luftzutritt unter Entweichen von Schwefeldioxyd Thalliumoxyd gemäss der Gleichung:



zurückbleibt. Mit den Sulfaten des Magnesiums, Zinks, Eisenoxyduls, Kupferoxyds u. s. w. liefert es monoklin kristallisierende, 6 Moleküle Wasser enthaltende Doppelsalze, welche denjenigen des Kalium- und Ammoniumsulfats entsprechen<sup>3)</sup> und isomorph sind. Besonders charakteristisch sind die in regulären Oktaedern kristallisierenden Doppelsalze mit Ferri-sulfat, Chromisulfat und Aluminiumsulfat, sog. Alaune, von denen der Aluminiumthalliumalaun die Formel =  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Tl}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$  besitzt.

Neben dem neutralen Sulfat ist auch das saure Thallosulfat<sup>4)</sup> =  $\text{TlHSO}_4$  bekannt.

5). Das Thallioxyd<sup>5)</sup> oder Thalliumoxyd =  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ , welches beim langsamen Erhitzen von Thalliummetall oder Thalliumoxydul in einer Sauerstoffatmosphäre erhalten wird, bildet ein in Wasser unlösliches schwarzes Pulver, welches bei Rotglut unter Abgabe von Sauerstoff wieder in Oxydul übergeht:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1634.

<sup>2)</sup> „ „ 1635.

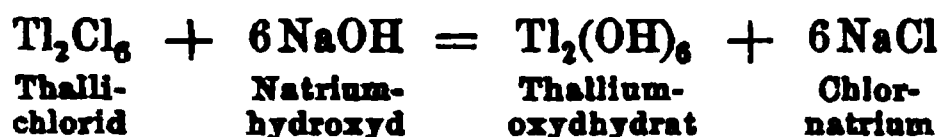
<sup>3)</sup> „ die Erkl. 1636 und 1637.

<sup>4)</sup> „ Erkl. 1638.

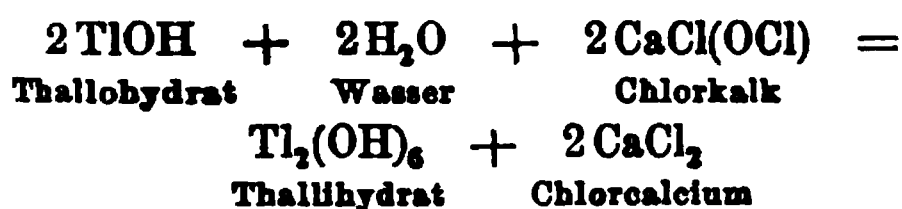
<sup>5)</sup> „ die Erkl. 1639 und 1640.

ung von Thalliumoxydhydrat zerlegt. Beim Erhitzen gehen sie unter Entwicklung von Sauerstoff und Freiwerden von Säure in Thalliumoxydsalz über.

**Erkl. 1640.** Das dem Thallioxyd entsprechende Thalliumoxydhydrat =  $\text{Ti}_2(\text{OH})_6$  lässt sich entweder durch Vermischen einer Thallchloridlösung mit Natronlauge gemäss der Gleichung:



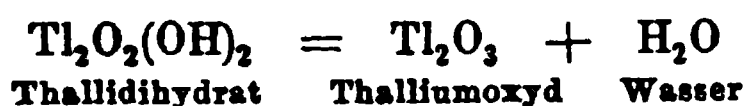
oder durch Oxydation von Thallohydrat =  $\text{TiOH}$  mittelst unterchlorigsaurer Salze z. B. Chlorkalk darstellen. Im letzteren Falle entsteht es gemäss der Gleichung:



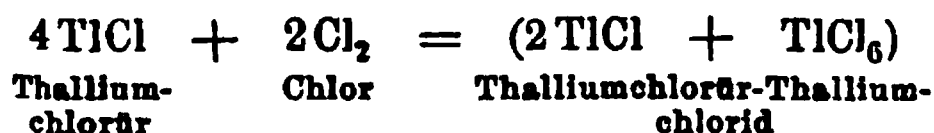
Dasselbe scheidet sich als braunes, in Wasser unlösliches Pulver aus, welches von Säuren unter Bildung der entsprechenden Thalliumoxydsalze gelöst wird. Beim Trocknen an der Luft verwandelt es sich unter Abgabe von 2 Molekulan Wasser entsprechend der Gleichung:



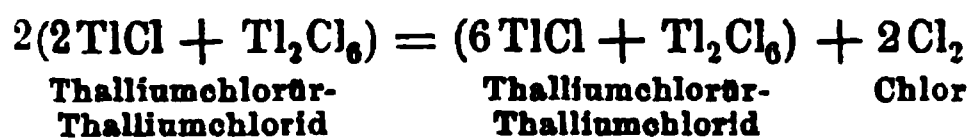
in Thallidihydrat,<sup>1)</sup> welches dem Aluminiumdihydrat entspricht. Schon bei 100° verliert es den Rest des Wassers unter Bildung von Thalliumoxyd:



**Erkl. 1641.** Erhitzt man Thalliumchlorür in einer Chloratmosphäre, so bildet sich entsprechend der Gleichung:



eine Doppelverbindung von Thalliumchlorür und Thalliumchlorid, die bei stärkerem Erhitzen unter Abgabe von Chlor gemäss der Gleichung:



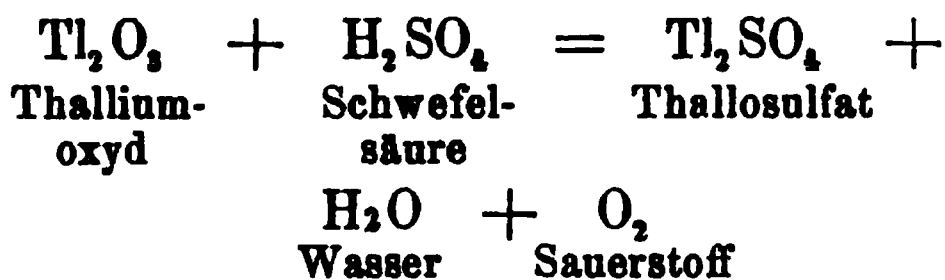
in die Verbindung:  $6\text{TiCl} + \text{Ti}_2\text{Cl}_6$  übergeht.

**Erkl. 1642.** Das Thallchlorid liefert mit den Chloriden der Alkalimetalle charakteristische Doppelverbindungen, von denen z. B. das Thallkaliumchlorid die Zusammensetzung:  $\text{Ti}_2\text{Cl}_6 + 6\text{KCl} + 4\text{H}_2\text{O}$ , das Thallammoniumchlorid die Formel:  $\text{Ti}_2\text{Cl}_6 + 6\text{NH}_4\text{Cl} + 4\text{H}_2\text{O}$  besitzen.

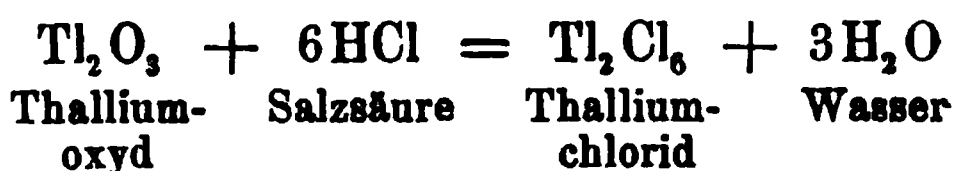
<sup>1)</sup> Siehe Antw. auf Frage 235 unter 3.



In heisser konzentrierter Schwefelsäure löst es sich unter Freiwerden von Sauerstoff zu Thallosulfat entsprechend der Gleichung:

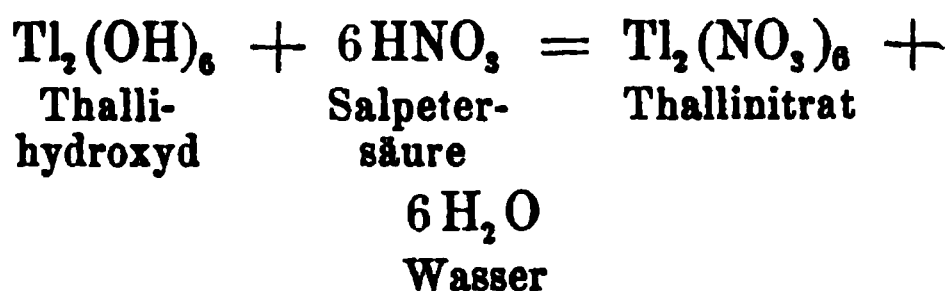


Von konzentrierter Salzsäure wird es in der Kälte als Chlorid gelöst:



während beim Erwärmen unter Entwicklung von Chlor das entsprechende Chlorür entsteht.

6). Das salpetersaure Thalliumoxyd oder Thallinitrat =  $\text{Ti}_2(\text{NO}_3)_6$  entsteht beim Auflösen von Thallihydroxyd =  $\text{Ti}_2(\text{OH})_6$  in Salpetersäure von 1.4 spezifischem Gewichte gemäss der Gleichung:



und scheidet sich aus einer so gewonnenen Lösung in grossen zerfliesslichen wasserhaltigen Kristallen ab, welche schon bei 100° totale Zersetzung erleiden.

7). Das Thallchlorid oder Thalliumchlorid =  $\text{Ti}_2\text{Cl}_6$  lässt sich am einfachsten durch Einwirkung von Chlor<sup>1)</sup> auf unter Wasser befindliches Thalliummetall erhalten und kristallisiert beim Verdunstenlassen seiner konzentrierten Lösungen in farblosen wasserhaltigen Prismen von der Zusammensetzung:  $\text{Ti}_2\text{Cl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Dieselben zerfliessen an feuchter Luft schnell und geben bei 100° Chlor ab unter Bildung von Thalliumchlorür<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1641.

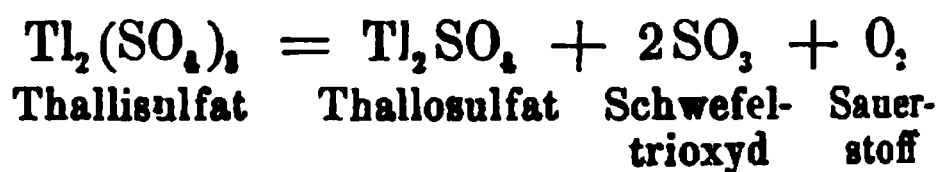
<sup>2)</sup> „ „ 1642.



**Erkl. 1643.** Das Thallisulfat =  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$  vermag mit den Alkalisulfaten Doppelsalze zu bilden wie z. B. Thallikaliumsulfat =  $\text{Ti}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)_3$  oder  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$ .

**Erkl. 1644.** Kieselsaures Thalliumoxydul bildet sich beim Kochen von amorphem Siliciumdioxid mit Thalliumoxydulhydrat- oder Thallionkarbonatlösung. Thalliumsilikate lassen sich ferner durch Zusammenschmelzen von Siliciumdioxid mit Thalliumoxydul gewinnen. Dieselben besitzen die Eigenschaft als Bestandteil des Glases, letzterem eine sehr grosse Härte zu erteilen. Durch Zufügen von Thalliumoxydulkarbonat zu der Flintglasmischung lässt sich ein Thalliumflintglas bereiten, welches das gewöhnliche Flintglas an Härte, Schwere und durch grösseres Brechungsvermögen noch bei weitem übertrifft.

8). Das schwefelsaure Thalliumoxyd oder Thallisulfat =  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ , welches beim Auflösen von Thalliumoxydhydrat in verdünnter Schwefelsäure entsteht und durch Eindampfen seiner so erhaltenen Lösungen als in Blättchen kristallisierendes wasserhaltiges Salz von der Zusammensetzung  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  gewonnen wird, ist äusserst zersetzlich, da es sich bereits beim Auflösen in kaltem Wasser zum grössten Teile in Thalliumoxydhydrat verwandelt. Beim Erhitzen zerfällt es entsprechend der Gleichung:



unter Freiwerden von Schwefeltrioxyd und Sauerstoff in Oxydulsulfat<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1643 und 1644.

## XIV. Ueber das Zinn.

Symbol = Sn. Atomgewicht = 118. Vierwertig.

**Frage 308.** Wie wird das metallische Zinn gewonnen, welche Eigenschaften besitzt und welche Verwendung findet dasselbe?

**Erkl. 1645.** Nach den meisten Angaben sollen bereits die alten Phönizier das Zinn gekannt und zwar von den damaligen Cassiteriden, den jetzigen britannischen Inseln, importiert haben, was jedoch nicht absolut sicher erwiesen ist. Vielfach ist dieses Metall mit dem Blei verwechselt und erst im vierten Jahrhundert nach Chr. Geb. findet sich die lateinische Benennung Stannum für das Metall, welches wir jetzt als Zinn bezeichnen.

**Erkl. 1646.** Das Zinn findet sich fast nur in Verbindungen natürlich, jedoch nicht sehr häufig. Das wichtigste Erz bildet der Zinnstein =  $\text{SnO}_2$ , welcher in England, im Königreich Sachsen und in Indien hauptsächlich gefunden wird. Hinsichtlich des Vorkommens sei erwähnt, dass das Erz teils auf Gängen, teils eingesprengt in grösseren Felsmassen, teils in aufgeschwemmtem Lande gefunden wird.

**Antwort.** Das metallische Zinn<sup>1)</sup> wird fast ausschliesslich aus dem in der Natur vorkommenden Zinnstein<sup>2)</sup> gewonnen, welcher in reiner Form Zinndioxyd =  $\text{SnO}_2$  darstellt, meist aber (als Erz) andere Mineralien beigemengt und gewöhnlich Arsen sowie Antimon enthält. Das Erz wird zunächst zerkleinert und durch Schlämmen von den beigemengten leichteren Mineralien befreit, hierauf geröstet, um Schwefel und Arsen zu beseitigen. Das so gereinigte Erz wird schliesslich mit Kohle und schlackenbildenden Zuschlägen gemischt und dann in Schachtöfen reduziert<sup>3)</sup> („niedergeschmolzen“). Die Beschickung des Ofens wird von unten angezündet und gleichzeitig Luft hindurchgeblasen. Das durch die reduzierende Wirkung der Kohle aus dem Zinndioxyd ( $\text{SnO}_2$ ) gebildete metallische

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1645.

<sup>2)</sup> „ „ 1646.

<sup>3)</sup> „ „ 1647.



**Erkl. 1647.** Die Reduktion des Erzes zu dem Metall, welche in Schacht- und Flammenöfen ausgeführt wird, verläuft glatt. Die Hauptschwierigkeit liegt in der Gewinnung eines möglichst zinnreichen Erzmaterials, da das Zinnerz bisweilen nur einen äusserst geringen Bestandteil des abzubauenen Gebirges (unter 1%) ausmacht.

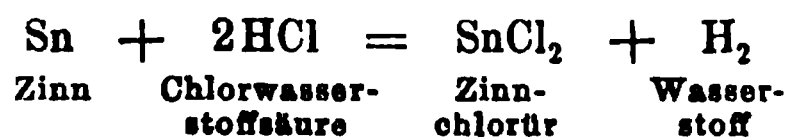
Nachdem die rohe mit Gangart und fremden Erzen untermischte Erzmasse zerkleinert oder, wie der bergmännische Ausdruck lautet, zerpocht ist, werden dieselben wiederholt mit Wasser geschlämmt. Dieser Prozess, die sog. Zinnwäsche, bezweckt eine Beseitigung aller spezifisch leichten Beimengungen. Das abermals zerkleinerte Erz wird darauf geröstet und hierdurch die schweren hauptsächlich aus Arsen- und Schwefelkies bestehenden Erze so zersetzt, dass sie in Folge ihrer gelockerten Beschaffenheit bei dem abermaligen Schlämmprozesse leicht entfernt werden können. Man röstet und schlämmt so lange, bis ein Rückstand erhalten wird, welcher bei Vorproben die Hälfte seines Gewichtes an Zinn liefert.

**Erkl. 1648.** Wird metallisches Zinn mit warmer Salzsäure angeätzt, so zeigt dasselbe auf seiner Oberfläche charakteristische Figuren, welche den sog. Eisblumen ähnlich sind. Man nennt das so präparierte Zinn gewöhnlich „moiriertes Zinn“.

**Erkl. 1649.** Wenn eine Zinnstange gebogen wird, so ertönt ein scharfes, knirschendes Geräusch, das sogenannte Zinngeschrei, und wird die gleiche Stange schnell hintereinander gebogen, so tritt an der Biegestelle eine lebhaftere Temperaturerhöhung ein, welche man nur folgendermassen erklären kann: Das Zinn besteht aus kleinen einander berührenden und umgebenden kristallisierten Teilchen, die bei dem Biegen so verschoben werden, dass zwischen den Flächen gegenseitige Reibung stattfindet, wodurch Wärme erzeugt wird.

**Erkl. 1650.** Um grosse Kristalle von Zinn darzustellen, lässt man geschmolzenes Zinn langsam erkalten, durchstösst die Oberfläche und giesst den flüssigen Teil ab. Die Wände des betr. Schmelzgefässes sind alsdann mit grossen tetragonalen Kristallen bedeckt.

**Erkl. 1651.** Metallisches Zinn löst sich in heisser Salzsäure unter Bildung von Zinnchlorür entsprechend der Gleichung:



**Erkl. 1652.** In heisser konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Zinn zu Stannosulfat =  $\text{SnSO}_4$  gemäss der Gleichung:



Zinn sammelt sich in geschmolzenem Zustande in besonders konstruierten Vertiefungen und wird durch die darüber schwimmende Schlacke vor der Berührung mit der Luft geschützt. Die Schmelzöfen sind für einen kontinuierlichen Betrieb eingerichtet d. h. sobald eine Charge niedergeschmolzen ist, wird von oben neue Erzmasse gemischt mit Kohle und schlackenbildenden Substanzen nachgefüllt. Das hierbei gewonnene Zinn (sog. Werkzinn) kommt in Form von Blöcken direkt in den Handel. Es ist nicht völlig rein, sondern enthält in wechselnder Menge Eisen, Blei und Kupfer. Man kann diese Metalle zum grössten Teile entfernen, wenn man das Werkzinn auf Herden mit schräg gerichteter Sohle wenig über den Schmelzpunkt erhitzt. Fast reines Zinn tröpfelt flüssig ab, während die genannten beigemengten Metalle, Eisen, Blei und Kupfer als Legierungen mit Zinn wegen ihrer höheren Schmelzbarkeit zurückbleiben. Dieser Prozess wird als „Aussaigern“ bezeichnet und liefert fast reines, nur Spuren von Kupfer und Blei enthaltendes Zinn.

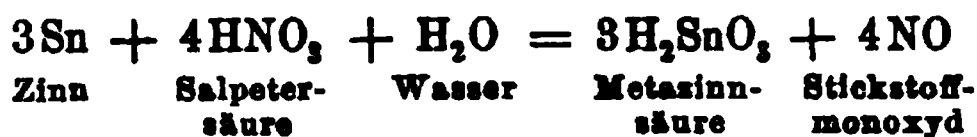
Chemisch reines Zinn lässt sich nur aus Zinnoxid durch Reduktion darstellen.

Das metallische Zinn ist fast silberweiss, besitzt starken Glanz und hat das spezifische Gewicht 7,3. Es hat kristallinisches Gefüge <sup>1)</sup>, wie aus den sog. Aetzfiguren und dem Zinngeschrei ersichtlich ist. Die Kristallform ist tetragonal <sup>2)</sup>. In reiner Form zerfällt es bei niedriger Temperatur allmählich in gleichfalls tetragonale kleine Kristalle. Es ist ziemlich weich und sehr dehnbar, so dass es sich mit Leichtigkeit in dünne Blätter auswalzen lässt (Stanniol oder Zinnfolie). Bei gewöhnlicher Temperatur erleidet dasselbe keinerlei Veränderung an der Luft. Erhitzt zeigt es das folgende Verhalten: Bei 200° wird es spröde, so dass es pulverisierbar ist, bei 230° schmilzt es und bei Weissglut (gegen 1700°) destilliert es. Wird es bei Luftzutritt erhitzt, so verbrennt es mit sehr

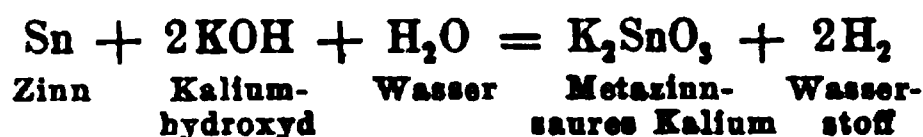
<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1648 und 1649.

<sup>2)</sup> „ Erkl. 1650.

**Erkl. 1653.** Metallisches Zinn wird von mässig konzentrierter Salpetersäure oxidiert zu unlöslicher Metazinnsäure. Diese Reaktion verläuft im Sinne der folgenden Gleichung:



**Erkl. 1654.** Die Umsetzung, welche beim Behandeln von Zinn mit heisser Kali- bzw. Natronlauge stattfindet und zur Bildung von löslichem metazinnsaurem Kalium bzw. Natrium führt, entspricht der Gleichung:



**Erkl. 1655.** Um Eisenblech zu verzinnen, behandelt man dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure und taucht es hierauf in geschmolzenes Zinn. Schmiedeeisen, Messing und Kupfer bzw. daraus gearbeitete Gegenstände werden, nachdem ihre Oberflächen vorher blank gebeizt und gereinigt sind, bis zum Schmelzpunkte des Zinns (238°) erhitzt und darauf mit geschmolzenem Zinn übergossen, welches man mittelst Werg unter Zusatz von Salmiak oder Löthwasser über die zu verzinnenden Gegenstände gleichmässig verteilt.

**Erkl. 1656.** Um Zinnfolie oder Stanniol darzustellen, werden Zinnplatten gewalzt, dann durch Bearbeiten mit hölzernen Hämmern gestreckt, bis eine gewisse Dicke vorhanden ist. Man zerschneidet sie, legt mehrere übereinander und fängt von neuem an, mittelst Walzen oder hölzerner Hämmer zu strecken, bis der gewünschte Grad der Feinheit erreicht ist. In analoger Weise lässt sich eine innen bleihaltige Zinnfolie darstellen.

**Erkl. 1657.** Technisch wichtige und direkt aus Zinn dargestellte Zinnverbindungen sind z. B. Zinnsalz und Mussivgold.

**Erkl. 1658.** Das reine Britanniametall besteht aus 9 Teilen Zinn und 1 Teil Antimon, enthält meist jedoch noch Zink (2—3 pCt.) und Kupfer (1 pCt.).

weissem Lichte zu Zinndioxyd. Charakteristisch ist sein Verhalten gegen Säuren: Von heisser Chlorwasserstoffsäure<sup>1)</sup> wird es unter Freiwerden von Wasserstoff zu Zinnchlorür =  $\text{SnCl}_2$ , von heisser konzentrierter Schwefelsäure<sup>2)</sup> als Stannosulfat =  $\text{SnSO}_4$  unter gleichzeitiger Entwicklung von Schwefeldioxyd gelöst, von wasserfreier Salpetersäure wird es nicht angegriffen, von verdünnter Salpetersäure<sup>3)</sup> dagegen äusserst lebhaft zu Metazinnsäure =  $\text{H}_2\text{SnO}_3$  oxidiert. In heisser Natron- oder Kalilauge löst es sich<sup>4)</sup> unter Freiwerden von Wasserstoff als metazinnsaures Salz =  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  bzw.  $\text{K}_2\text{SnO}_3$ .

Wegen seiner Beständigkeit an der Luft und selbst gegen Wasser findet das Zinn eine äusserst vielseitige Anwendung. So dient es unter anderem:

a). als Material für die Fabrikation der Zinngefässe,

b). zum Ueberziehen<sup>5)</sup> leicht oxidierbarer Metalle bzw. der aus solchen gearbeiteten Gegenständen (Verzinnen).

c). als sog. Zinnfolie oder Stanniol<sup>6)</sup> zum Belegen der Spiegel sowie als Verpackungsmaterial,

d). zur Herstellung verschiedener technisch wichtiger Präparate<sup>7)</sup>,

e). zur Darstellung einer grossen Zahl von praktisch wertvollen Legierungen<sup>8)</sup>, wie Bronze, Britanniametall u. s. w.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1651.

<sup>2)</sup> „ „ 1652.

<sup>3)</sup> „ „ 1653.

<sup>4)</sup> „ „ 1654.

<sup>5)</sup> „ „ 1655.

<sup>6)</sup> „ „ 1656.

<sup>7)</sup> „ „ 1657.

<sup>8)</sup> „ „ 1658.

## 124). Ueber die Verbindungen des Zinns.

**Frage 309.** Was ist im allgemeinen über die Zinnverbindungen zu bemerken?

**Erkl. 1659.** Für die zwei Reihen der Verbindungen des Zinns sind auch noch die Bezeichnungen: Stannoverbindungen für die der

**Antwort.** Das Zinn besitzt die Eigenschaft, zwei Reihen<sup>1)</sup> von Verbindungen zu bilden:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1659.


**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

**Bemerkt sei hier nur:**

- 1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.**
- 2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.**
- 3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.**
- 4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem Abonnementspreise von 25 Pfg. pro Heft.**
- 5). Die Reihenfolge der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.**
- 6). Das Werk enthält Alles, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.**
- 7). Das Werk ist ein praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch für Lehrer und Examinatoren, das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch für Fachleute und Techniker jeder Art.**
- 8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.**

---

 **Das vollständige**

## **Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte**

**kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.**

---

**Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.**



1124. Heft.

Preis  
des Heftes

25 Pf.

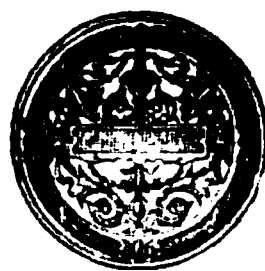
Chemie

und chemische Technologie.

Zweiter Band.

Forts. v. Heft 1104. — Seite 497—512.

AUG 18 1892



**Vollständig gelöste**  
**Aufgaben-Sammlung**

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —  
mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten  
erläutert durch

**viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,**

aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Straßsen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen etc. etc

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

**zum einzig richtigen und erfolgreichen**

**Studium, zur Fortthilfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung**  
der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

**Chemie und chem. Technologie**

Zweiter Band.

Nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Forts. v. Heft 1104. — Seite 497—512.

**Inhalt:**

Ueber die Verbindungen des Zinns. — Ueber das Germanium. — Ueber die Verbindungen des Germaniums. — Ueber das Titan. — Ueber die Verbindungen des Titans. — Ueber das Tantal. — Ueber das Niob oder Niobium. — Ueber das Wolfram. — Ueber die Verbindungen des Wolframs.

Stuttgart 1892.

Verlag von Julius Maier.

**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

# PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein Ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25  $\mathfrak{S}$  pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die beigefüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen, etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teiles der mathematischen Disziplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit übrig bleibt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gegebenen Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schul-Unterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapitale lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

**Stuttgart.**

**Die Verlagshandlung.**



Oxydulreihe bzw. Stanniverbindungen für die der Oxydreihe gebräuchlich.

**Erkl. 1660.** Eine besondere Stellung nimmt das Zinnsesquioxid =  $\text{Sn}_2\text{O}_3$  ein, welches jedoch von untergeordneter Bedeutung ist.

a). die Zinnmonoxyd- oder Zinnoxydulverbindungen, die sich vom Zinn-oxydul =  $\text{SnO}$  ableiten,

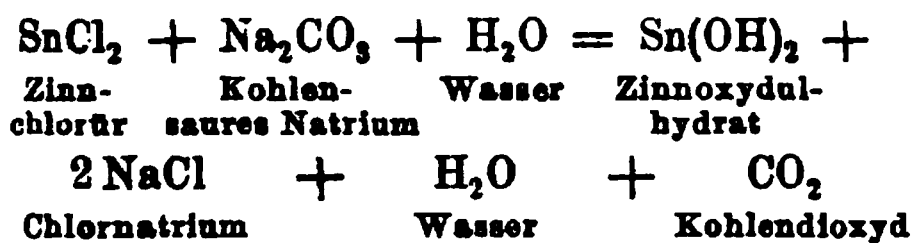
b). die Zinndioxyd-, Zinnoxyd- oder Zinnsäureverbindungen, welche dem Zinndioxyd =  $\text{SnO}_2$  entsprechen.

Im allgemeinen sind die ersteren ziemlich unbeständig und lassen sich leicht in die letzteren überführen.<sup>1)</sup>

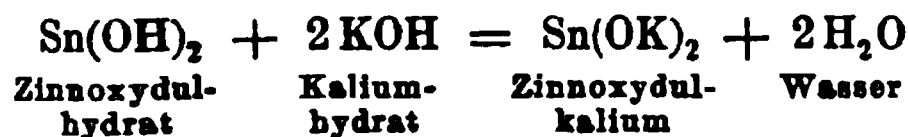
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1660.

**Frage 310.** Was ist über die wichtigeren Zinnverbindungen hinsichtlich ihrer Darstellung, Eigenschaften und Verwendung zu erwähnen?

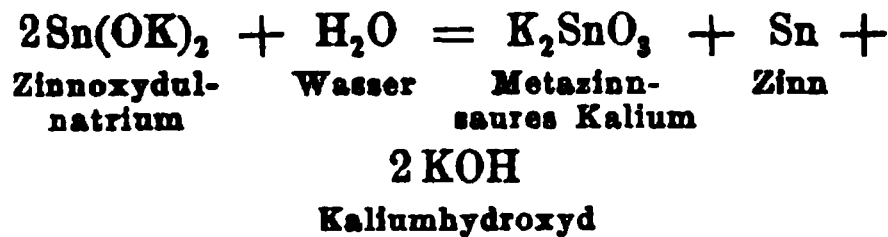
**Erkl. 1661.** Das Zinnoxydulhydrat oder Stannohydrat =  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  bildet sich beim Vermischen einer Lösung von Zinnchlorür mit Soda entsprechend der Gleichung:



Es fällt als weisser in Ammoniak unlöslicher, in Kali — bzw. Natronlange leicht löslicher Niederschlag aus. Beim Behandeln des Oxydulhydrats mit Alkalien entsteht gemäss der Gleichung:

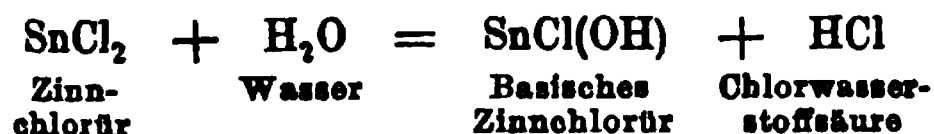


Zinnoxydulkalium, bzw. -natrium, welche löslich sind, beim Kochen der alkalischen Lösung aber unter Abscheidung von Zinn in metazinn-saure Salze, welche gelöst bleiben, übergehen:



**Erkl. 1662.** Ueber die Bildung von Zinnchlorür =  $\text{SnCl}_2$  beim Behandeln von metallischem Zinn mit heisser, konzentrierter Chlorwasserstoffsäure vergl. Erkl. 1651.

**Erkl. 1663.** Wird eine konzentrierte Lösung von Zinnchlorür mit viel Wasser versetzt, so findet Trübung statt, indem sich weisses basisches Zinnchlorür abscheidet, das sich im Sinne der Gleichung bildet:



Steffen, Chemie. II.

**Antwort.** Von Wichtigkeit sind die folgenden Zinnverbindungen:

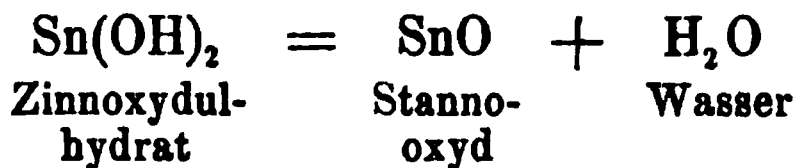
1). Oxydulverbindungen:

- a). Zinnoxydul oder Stannooxyd . . . . . =  $\text{SnO}$ ,
- b). Zinnchlorür . . . . . =  $\text{SnCl}_2$ ,
- c). Stannosulfat . . . . . =  $\text{SnSO}_4$ ,

2). Oxydverbindungen:

- d). Zinndioxyd oder Stannioxyd . . . . . =  $\text{SnO}_2$ ,
- e). Metazinn-säure . . . . . =  $\text{H}_2\text{SnO}_3$ ,
- f). Zinntetrachlorid . . . . . =  $\text{SnCl}_4$ ,
- g). Zinndisulfid . . . . . =  $\text{SnS}_2$ .

1). Das Zinnoxydul, Zinnmonoxyd oder Stannooxyd =  $\text{SnO}$  wird beim Erhitzen von Zinnoxydulhydrat<sup>1)</sup> =  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  in einer Kohlendioxydatmosphäre erhalten. Dasselbe bildet sich hierbei entsprechend der Gleichung:



und stellt ein schwarzbraunes Pulver dar, welches beim Erhitzen an der Luft sich entzündet und zu Zinndioxyd =  $\text{SnO}_2$  verbrennt. Von Säuren wird es unter Bildung der betreffenden Zinnoxydul- oder Stannosalze gelöst; mithin besitzt das Oxydul die Eigenschaften einer Base, da es mit Säuren Salze giebt.

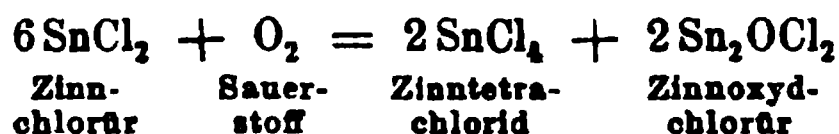
2). Das Zinnchlorür, Zinndichlorid oder Stannochlorid =  $\text{SnCl}_2$  entsteht<sup>2)</sup> in wasserfreier Form beim Erhitzen von

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1661.

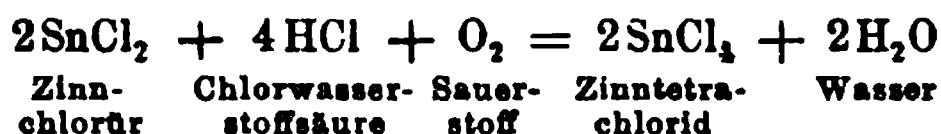
<sup>2)</sup> „ „ 1662.

In Salzsäure löst sich das so entstandene basische Salz wieder zu neutralem Salz.

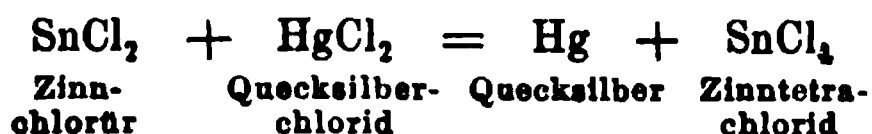
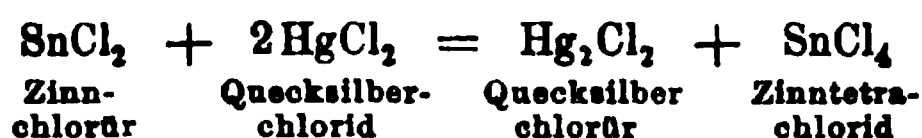
Neutrale Zinnchlorürlösungen absorbieren an der Luft Sauerstoff, wobei unlösliche sauerstoffhaltige Chloride neben Zinntetrachlorid entstehen:



**Erkl. 1664.** Zinnchlorürlösungen, welche freie Salzsäure enthalten, vermögen gleichfalls Sauerstoff aufzunehmen, wobei jedoch nur Tetrachlorid entsteht:



Auf diesem Verhalten beruht die Reduktionsfähigkeit des Zinnchlorürs in salzsaurer Lösung und die Anwendung des letzteren als Reduktionsmittel. Vermischt man z. B. eine Quecksilberchloridlösung mit salzsaurer Zinnchlorürlösung, so scheidet sich Quecksilberchlorür bzw. metallisches Quecksilber aus entsprechend den Gleichungen:



**Erkl. 1665.** Mit Chlorkalium und Chlorammonium bildet das Zinnchlorür die folgenden Doppelsalze:



**Erkl. 1666.** Für die Zinnoxidulsalzlösungen gelten die folgenden allgemeinen Reaktionen. In einer chlorwasserstoffsäuren Lösung von Zinnchlorür z. B. erzeugt:

a) Zink die Abscheidung von grauem metallischem Zinn:



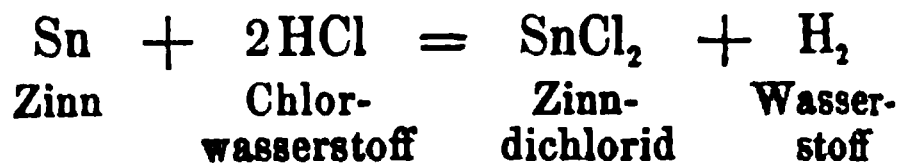
b). Natrium- bzw. Kaliumhydroxyd einen weissen Niederschlag von Zinnhydroxydul, welches im Ueberschusse des Fällungsmittels sich auflöst<sup>1)</sup>. Durch Salmiakgeist wird gleichfalls Oxydulhydrat abgeschieden, jedoch löst sich letzteres im überschüssigen Salmiakgeist nicht.

c). Quecksilberchloridlösung in geringer Menge Abscheidung von grauem Quecksilber, im Ueberschusse Fällung von weissem Quecksilberchlorür.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1661.

<sup>2)</sup> „ „ 1664.

metallischem Zinn in einem Strome von trockenem Chlorwasserstoffgase entsprechend der Gleichung:



In wässriger Lösung wird es beim Behandeln des Metalls mit heisser Salzsäure gewonnen und aus den so erhaltenen Lösungen kristallisiert es nach genügendem Konzentrieren in farblosen, monoklinen, wasserhaltigen Prismen der Zusammensetzung:  $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  und bildet das sog. Zinnsalz, welches in der Färberei als Beizmittel in grossen Mengen verbraucht wird. In Wasser ist es leicht löslich<sup>1)</sup> und seine wässrige Lösungen besitzen stark reduzierende Eigenschaften<sup>2)</sup>. Beim Erwärmen auf 100° verwandelt sich das wasserhaltige Salz bereits in wasserfreies. Letzteres schmilzt bei 250° und destilliert unzersetzt bei 606°.

Mit verschiedenen Metallchloriden vermag es gut kristallisierende Doppelsalze zu liefern<sup>3)</sup>.

3). Das Zinnoxidulsulfat<sup>4)</sup> oder Stannosulfat =  $\text{SnSO}_4$  wird, ausser beim Auflösen von metallischem Zinn in heisser konzentrierter Schwefelsäure, auch durch Behandeln des Zinnoxidulhydrats =  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  mit verdünnter Schwefelsäure in wässriger Lösung erhalten, aus welcher bei genügender Konzentration das Oxydulsulfat sich in kleinen, körnigen Kristallen abscheidet. In Wasser ist es leicht löslich; seine wässrigen Auflösungen zersetzen sich jedoch rasch unter Abscheidung von weissem basischem Salz. Mit den Alkalisulfaten bildet es gleichfalls wenig beständige Doppelsalze.

4). Das Zinnoxid, Zinndioxyd oder Stannioxyd<sup>5)</sup> =  $\text{SnO}_2$ , welches tetragonal kristallisierend natürlich vorkommt (Zinnstein), lässt sich auf künstlichem Wege durch Erhitzen von Zinn an der

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1663.

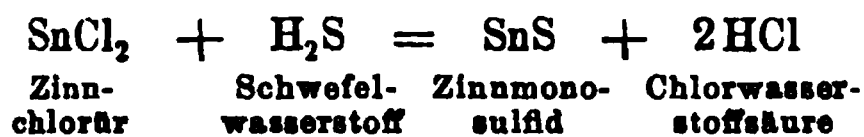
<sup>2)</sup> „ „ 1664.

<sup>3)</sup> „ „ 1665.

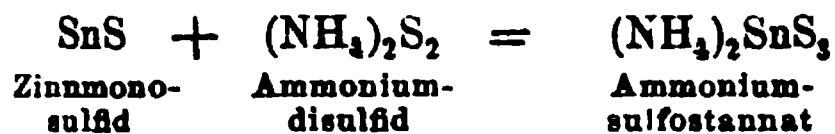
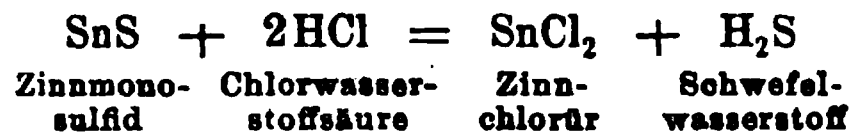
<sup>4)</sup> „ „ 1666.

<sup>5)</sup> „ „ 1667.

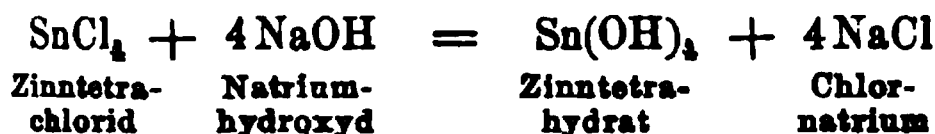
d). Schwefelwasserstoff einen Niederschlag von Zinnmonosulfid =  $\text{SnS}$  gemäss der Gleichung:



Dasselbe löst sich in konzentrierter Salzsäure wieder zu Chlorür auf und wird auch von Alkalipolysulfiden unter Bildung von löslichem Sulfostannat aufgelöst:

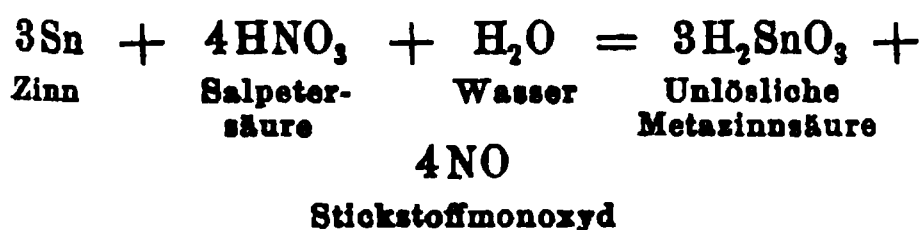


Erkl. 1667. Das dem Zinndioxyd =  $\text{SnO}_2$  entsprechende Tetrahydrat =  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  lässt sich durch Vermischen einer Lösung von Zinntetrachlorid mit Natronlauge darstellen, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:



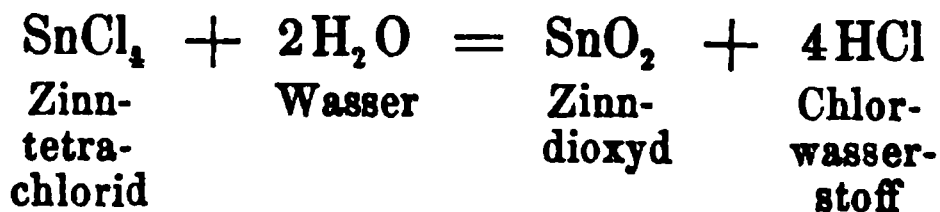
Um dasselbe von dem gleichzeitig entstandenen Chlornatrium (Kochsalz) zu trennen, bedient man sich der sogenannten Dialyse in gleicher Weise, wie es für die Gewinnung einer Lösung von reiner Orthokieselsäure (Bd. I Erkl. 2201) angegeben ist. Man erhält hierbei eine Lösung von Zinntetrahydrat, aus welcher Spuren von Salzen oder Mineralsäuren gallertiges Zinnsäuretetrahydrat =  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  abscheiden. Beim Kochen entsteht dagegen unlösliche Metazinnsäure =  $\text{H}_2\text{SnO}_3$ . Letztere unterscheidet sich durch ihre Unlöslichkeit in überschüssigen starken Säuren und kohlensauren Alkalien charakteristisch von der gleich zusammengesetzten gewöhnlichen Metazinnsäure.

Die unlösliche Metazinnsäure wird am einfachsten durch Oxydation von metallischem Zinn mit verdünnter Salpetersäure erhalten, wobei sie im Sinne der folgenden Gleichung entsteht:

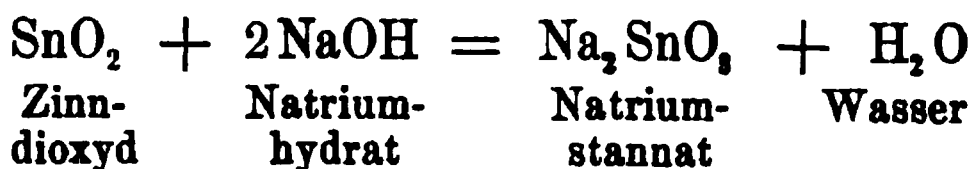


Die so gewonnene unlösliche Metazinnsäure stellt ein weisses, glänzendes Pulver dar, welches der Formel =  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  entspricht, bei gewöhnlicher Temperatur aber ein Molekül Wasser abgibt und alsdann die konstante Zusammensetzung =  $\text{H}_2\text{SnO}_3$  besitzt. Beim vorsichtigen Erhitzen kondensiert sich diese Säure unter Austritt von Wasser aus mehreren Molekülen; so soll das Pulver bei  $140^\circ$  der Formel =  $\text{H}_2\text{Sn}_4\text{O}_{11} = 4(\text{H}_2\text{SnO}_3) - \text{H}_2\text{O}$ , bei  $150^\circ$  der Formel  $\text{H}_2\text{Sn}_2\text{O}_5 = 2(\text{H}_2\text{SnO}_3) - \text{H}_2\text{O}$  entsprechen.

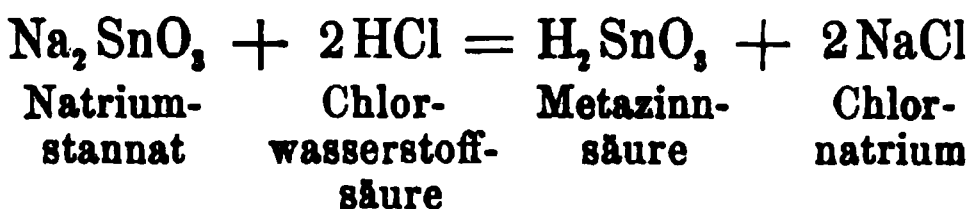
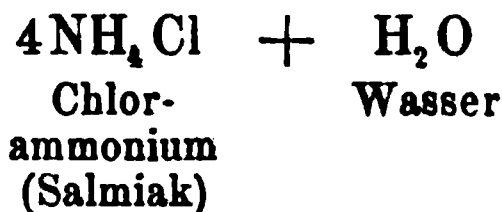
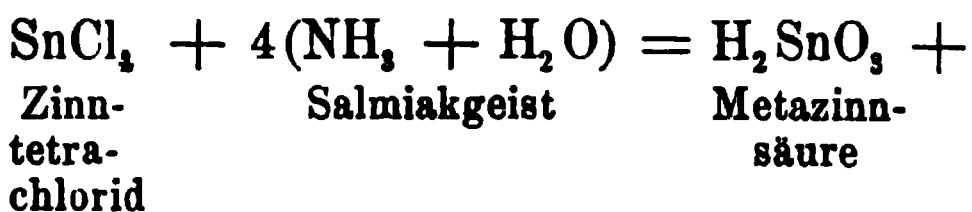
Luft darstellen. In diesem Falle bildet es ein weisses, amorphes Pulver. Kristallisiert wird es erhalten, wenn man Zinntetrachlorid- und Wasserdämpfe durch glühende Röhren leitet, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:



Dasselbe ist selbst vor dem Knallgasgebläse unschmelzbar und in Säuren sowie Alkalien unlöslich. Erst nach längerem Schmelzen mit Natrium- bzw. Kaliumhydrat wird es in Wasser löslich, indem wasserlösliches Natrium- bzw. Kaliumstannat gebildet wird:



5). Die gewöhnliche Metazinnsäure =  $\text{H}_2\text{SnO}_3$  wird unter anderem beim Ueber-sättigen wässriger Zinntetrachloridlösungen mit Salmiakgeist oder auch durch Zersetzen der sog. Stannate z. B. von Natriumstannat =  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  erhalten. Dieselbe entsteht hierbei entsprechend den Gleichungen:

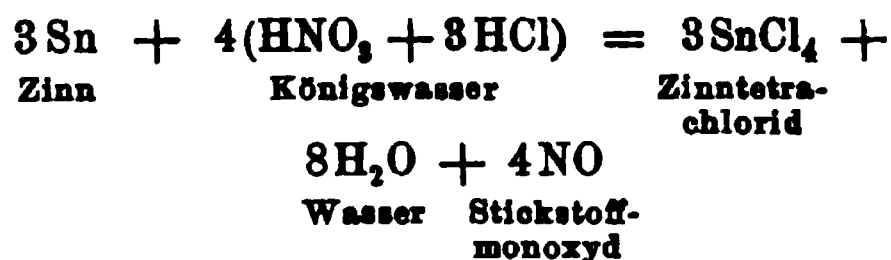


und scheidet sich als weisse Gallerte ab, welche in Wasser sehr schwer löslich ist, auf feuchtes blaues Lackmuspapier wie eine Säure reagiert und bei gewöhnlicher Temperatur zu einer gummiartigen Masse eintrocknet. Von Säuren wird sie in lösliche Stannisalze verwandelt, welche aber beim Erwärmen, besonders wenn viel Wasser zugegen ist, sich unter Abscheidung von Zinnsäure wieder zer-

Von diesen sog. Polyzinnsäuren, welche sich mit den Polykieselsäuren<sup>1)</sup> vergleichen lassen, sind auch Alkalisalze bekannt.

**Erkl. 1668.** Um Zinntetrachlorid =  $\text{SnCl}_4$  darzustellen, erhitzt man in einer tubulierten Retorte metallisches Zinn vorsichtig bis zum Schmelzen und leitet vorher getrocknetes Chlor über die schmelzende Masse. Zinn und Chlor vereinigen sich hierbei unter lebhafter Feuererscheinung, und das entstandene Tetrachlorid sammelt sich in der Vorlage als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit.

**Erkl. 1669.** Eine wässrige Auflösung von Zinntetrachlorid entsteht auch beim Behandeln von metallischem Zinn mit Königswasser im Sinne der Gleichung:



**Erkl. 1670.** Das Doppelsalz des Zinntetrachlorids mit Ammoniumchlorid =  $\text{SnCl}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$  dient in der Kattundruckerei als Beize und wird erhalten, wenn man konzentrierte wässrige Lösungen beider Salze in molekularen Mengen mischt, wobei es sich als weisses kristallinisches Pulver abscheidet.

**Erkl. 1671.** Dem Pinksalz =  $\text{Sn}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_6$  oder  $\text{SnCl}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$  entspricht hinsichtlich ihrer Zusammensetzung die Zinnchlorwasserstoffsäure =  $\text{SnH}_2\text{Cl}_6$  oder  $\text{SnCl}_4 + 2\text{HCl}$ , welche durch direkte Vereinigung von Zinntetrachlorid und Chlorwasserstoffsäure beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine konzentrierte wässrige Auflösung von Zinntetrachlorid erhalten wird. Bei niedriger Temperatur stellt sie eine halbfeste Masse von der Zusammensetzung:  $\text{SnH}_2\text{Cl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$  dar.

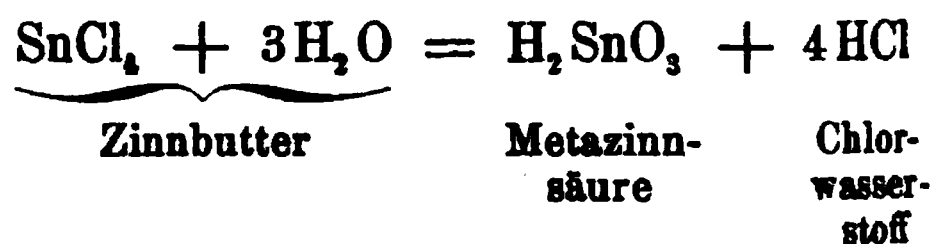
In ähnlicher Weise wie das Zinntetrachlorid vereinigt sich auch das Tetrabromid, welches bei 30° schmilzt und bei 200° siedet, mit Bromwasserstoffgas zu der in gelben Nadeln oder Tafeln kristallisierenden Zinnbromwasserstoffsäure =  $\text{SnH}_2\text{Br}_6 + 7\text{H}_2\text{O}$ .

Das Zinntetrajodid, welches beim Erhitzen von Zinn mit Jod entsteht, bildet rothe, bei 146° schmelzende und bei 295° siedende Oktaeder.

Zinntetrafluorid ist als solches nicht bekannt; dagegen existieren Verbindungen desselben mit Alkalifluoriden wie z. B. das Zinnkaliumfluorid =  $\text{SnK}_2\text{F}_6$  oder  $\text{SnF}_4 + 2\text{KFl}$ . Dieselben sind den Alkalisiliciumfluoriden isomorph und werden beim Verdunsten einer

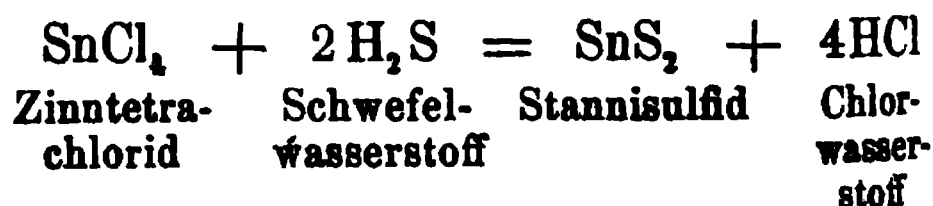
setzen. In den Lösungen von Natrium- bzw. Kaliumhydroxyd und von Natrium- bzw. Kaliumkarbonat löst sie sich glatt zu metazinnsäuren Salzen auf, welche auch beim Zusammenschmelzen von Zinn-dioxyd mit den Alkalihydroxyden gewonnen werden.

6). Das Zinntetrachlorid oder Stannichlorid =  $\text{SnCl}_4$ , welches<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von Chlor auf erhitztes Zinn oder Zinnchlorür erhalten wird, bildet eine Flüssigkeit, welche an feuchter Luft stark raucht und bei 114° ohne Zersetzung siedet. Beim Stehen an der Luft absorbiert das flüssige Tetrachlorid Wasser und geht allmählig in eine halbfeste kristallinische Masse, die sog. Zinnbutter von folgender Zusammensetzung über:  $\text{SnCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Letztere löst sich leicht in Wasser; derartige Lösungen erleiden beim Kochen Zersetzung, indem sich unlösliche Metazinnsäure abscheidet, gemäss der Gleichung:



Mit den Chloriden verschiedener Metalle und Metalloide vermag das Tetrachlorid kristallisierende Doppelsalze<sup>2)</sup> zu liefern, unter denen das Zinnammoniumchlorid =  $\text{SnCl}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $\text{Sn}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_6$  als Pinksalz technische Verwendung findet.

7). Das Zinndisulfid oder Stannisulfid =  $\text{SnS}_2$  scheidet sich als ein gelber amorpher Niederschlag aus, wenn Schwefelwasserstoffgas in wässriger Lösungen von Zinntetrachlorid eingeleitet wird. Dasselbe bildet sich hierbei gemäss der Gleichung:



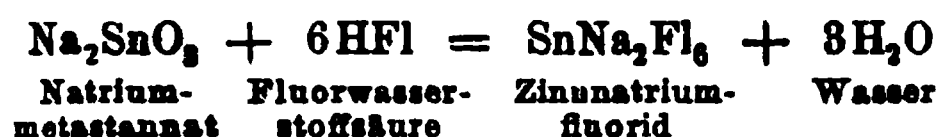
Gleichfalls lässt es sich durch Erhitzen eines Gemenge von Zinnfeile, Schwefel

<sup>1)</sup> Siehe Antw. auf Frage 870 Bd. I.

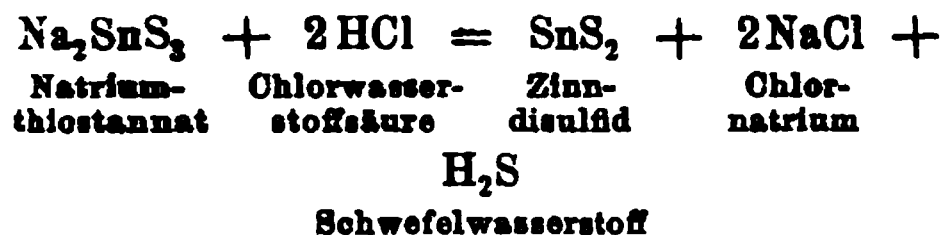
<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1668 und 1669.

<sup>2)</sup> „ „ „ 1670 „ 1671.

Lösung von zinnsauren Salzen in Flusssäure gewonnen:

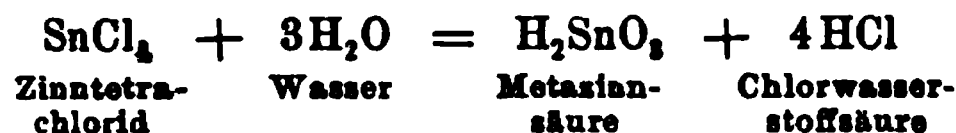


**Erkl. 1672.** Die Alkalithiostannate,<sup>1)</sup> welche auch beim Auflösen von Zinndisulfid in Schwefelalkalien gewonnen werden, erleiden beim Behandeln mit Säuren Zersetzung unter Abscheidung von Zinndisulfid und Freiwerden von Schwefelwasserstoff gemäss der Gleichung:



**Erkl. 1673.** Für die Lösungen der in Wasserlöslichen Zinnoxysalze, z. B. eine solche von Zinntetrachlorid, gelten die folgenden Umsetzungen:

a). Bei Gegenwart von vielem Wasser entsteht beim Kochen Metazinnsäure als weisser Niederschlag:



b). Natron- und Kalilauge, sowie Salmiakgeist fallen gleichfalls Metazinnsäure aus, welche im Ueberschusse von Kali- und Natronlauge löslich, in überschüssigem Salmiakgeist dagegen unlöslich ist.

c). Schwefelwasserstoff erzeugt einen gelben Niederschlag von Zinndisulfid =  $\text{SnS}_2$ , der in Alkalisulfiden leicht löslich ist.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1666 unter d.

und Salmiak darstellen, wobei es in Form weicher, goldglänzender Blättchen (als sog. Mussivgold) hinterbleibt. In dieser kristallinen Form wird es von Salzsäure kaum angegriffen, sondern erst von Königswasser aufgelöst. Von Schwefelalkalien z. B. Schwefelnatrium wird es entsprechend der Gleichung:



als sog. Natriumthiostannat<sup>1)</sup>, welches dem Natriumstannat =  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  entspricht, gelöst.

Das Mussivgold wird vielfach für gold- oder bronzefarbenen Anstrich verwandt<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1672.

<sup>2)</sup> „ „ 1678.

## XV. Ueber das Germanium.

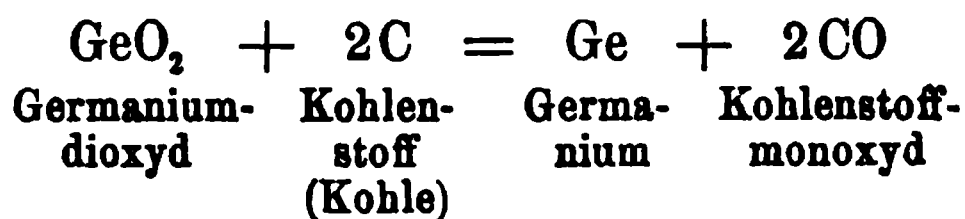
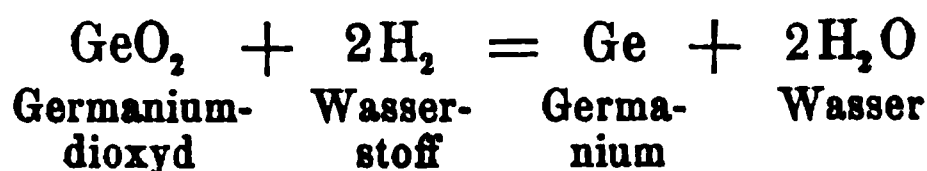
Symbol = Ge. Atomgewicht = 72. Vierwertig.

**Frage 311.** Was ist hinsichtlich der Darstellung und Eigenschaften über das metallische Germanium zu bemerken?

**Erkl. 1674.** Von Clemens Winkler wurde 1886 in Freiberg in einem sehr seltenen Minerale, dem sog. Argyrodit =  $\text{GeS}_2 + 3\text{Ag}_2\text{S}$  ein neues Element entdeckt, welches derselbe Germanium nannte. Auf Grund des periodischen Gesetzes hatte Mendelejeff bereits die Existenz dieses Elements vorhergesagt und für dieses theoretische Element Eigenschaften angegeben, welche durch Winkler's Entdeckung bestätigt wurden.

Die Gewinnung des metallischen Germaniums aus dem Argyrodit ist ziemlich einfach; das Mineral wird mit Schwefel und Soda geschmolzen,

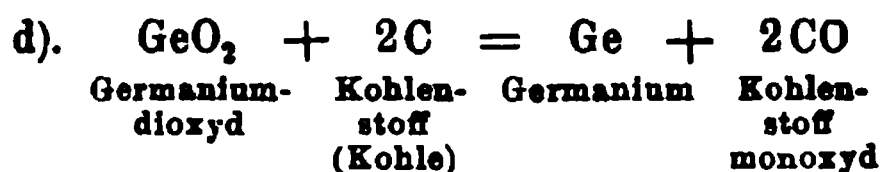
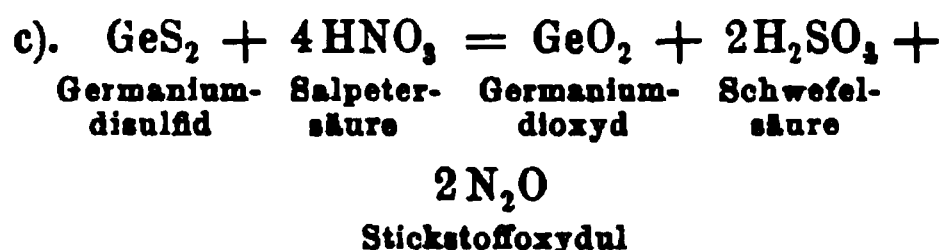
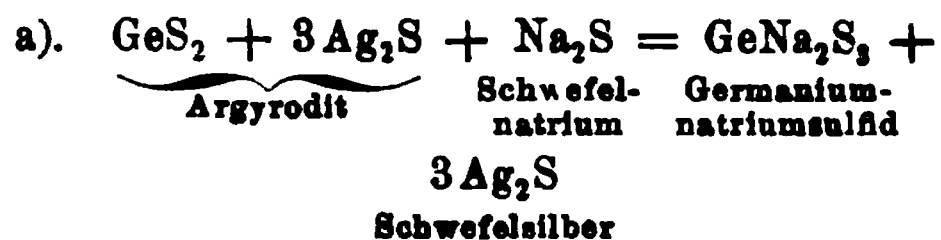
**Antwort.** Das metallische Germanium<sup>1)</sup>, welches aus dem Germaniumdioxyd durch Reduktion beim Erhitzen im Wasserstoffstrom oder beim Glühen mit Kohle entsprechend den Gleichungen:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1674.



wobei das darin enthaltene Germaniumdisulfid =  $\text{GeS}_2$  mit dem Schwefelnatrium sich zu löslichem Sulfosalz =  $\text{GeNa}_2\text{S}_3$  vereinigt. Man kocht hierauf mit Wasser, säuert die filtrierte Lösung stark an und filtriert das unlösliche Germaniumdisulfid ab. Letzteres liefert beim Uebergiessen mit rauchender Salpetersäure, Eindampfen und schwachen Glühen Germaniumdioxyd, aus welchem nach den üblichen Methoden durch Reduktion metallisches Germanium gewonnen wird. Die bei der Isolierung des letzteren stattfindenden Reaktionen können durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt werden:



erhalten worden ist, stellt ein dunkelgraues Pulver dar, welches bei  $900^\circ$  schmilzt und in grauweissen, metallisch glänzenden oktaedrischen Kristallen erstarrt. Dasselbe besitzt ein spezifisches Gewicht von 5,47. An der Luft erleidet es keinerlei Veränderung, beim Glühen verbrennt es unter Entwicklung weisser Dämpfe zu Dioxyd. In Salzsäure ist es unlöslich, von Salpetersäure wird es zu Germaniumdioxydhydrat oxidiert. Die Alkalien vermögen erst beim Schmelzen dasselbe zu lösen. Der Flamme des Bunsen'schen Brenners erteilt es keinerlei Färbung.

Verwendung finden das metallische Germanium ebenso wie seine Verbindungen nicht.

## 125). Ueber die Verbindungen des Germaniums.

**Frage 312.** Was ist im allgemeinen und über die wichtigeren Germaniumverbindungen im speziellen anzuführen?

**Erkl. 1675** Das Germanium als Metall und in seinen Verbindungen zeigt eine nahe Verwandtschaft mit dem Zinn und man stellt — auf Grund des sogenannten periodischen Systems — diese zwei Elemente mit dem Blei in eine Reihe.

Die genannten drei Metalle bilden erstens Monoxyde:  $\text{SnO}$ ,  $\text{GeO}$  und  $\text{PbO}$ , welche basischer Natur sind und mit Säuren Salze (Oxydulsalze) liefern, zweitens Dioxyde =  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  und  $\text{PbO}_2$ , welchen die um 1 Molekul Wasser reicheren Säuren  $\text{H}_2\text{SnO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{GeO}_3$  und  $\text{H}_2\text{PbO}_3$  entsprechen. Die ersteren beiden Säuren sind in freier Form und in ihren Salzen bekannt, das dem Bleisuperoxyd =  $\text{PbO}_2$  entsprechende Hydrat existiert dagegen nur in seinen Salzen, den sogenannten Plumbaten, welche überdies wenig beständig sind und bereits von Wasser zerlegt werden.

**Antwort.** Aehnlich dem Zinn bildet das Germanium<sup>1)</sup> zwei Reihen von Verbindungen:

a). Germaniumoxydul - Verbindungen, welche sich vom Germaniumoxydul =  $\text{GeO}$  ableiten und infolge ihrer Unbeständigkeit durch Oxidation leicht übergehen in die

b). Germaniumoxydverbindungen, welche dem Germaniumdioxyd =  $\text{GeO}_2$  entsprechen.

Von Interesse — jedoch ausschliesslich in wissenschaftlicher Hinsicht — sind die folgenden Verbindungen des Germaniums:

- 1). Germaniumoxydul =  $\text{GeO}$
- 2). Germaniumhydroxydul =  $\text{Ge}(\text{OH})_2$

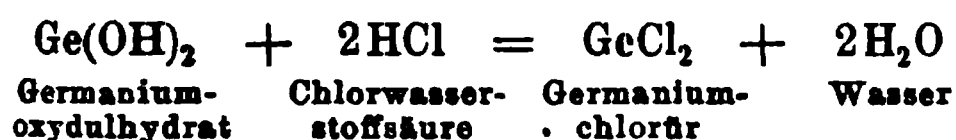
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1675.



Weiter besitzen die genannten drei Elemente gewisse Aehnlichkeit mit dem Kohlenstoff und Silicium, sowie dem Titan, Zirconium und Thorium, was sich besonders in der Existenz der Dioxyde ausspricht, die untereinander natürlich gewisse Unterschiede aufweisen. So verhalten sich das Kohlendioxyd =  $\text{CO}_2$  und Silicindioxyd =  $\text{SiO}_2$  vorwiegend nur als Säuren, indem sie wohl mit Basen, nicht aber mit Säuren zu Salzen sich vereinigen lassen; aber auch hier macht das Silicindioxyd in Folge seines Verhaltens gegen Fluorwasserstoffsäure, von dem es ja unter Bildung von Siliciumfluorid gelöst wird, eine Ausnahme und vermittelt so den Uebergang zum Zinn, dessen Dioxyd sich mit Basen und Säuren unter Salzbildung vereinigt. Dass Bleisuperoxyd mit Säuren keine Salze der Oxydreihe bildet, sondern zu Oxydulsalzen führt, ist bereits in der Antwort auf Erkl. 1591 hervorgehoben. Germaniumdioxyd besitzt gleichfalls nur säureartigen Charakter d. h. liefert mit Basen, nicht mit Säuren, Salze.

Die Zusammenstellung derartiger Gruppen bildet ein Hauptergebnis der Untersuchungen über das sogenannte natürliche System der Elemente.

**Erkl. 1676.** Germaniumoxydulhydrat wird von Salzsäure entsprechend der Gleichung:

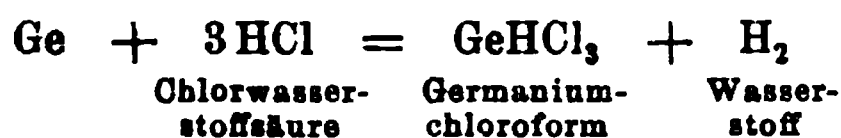


in lösliches Germaniumdichlorid =  $\text{GeCl}_2$  verwandelt, welches dem Zinnchlorür ähnlich ist.

**Erkl. 1677.** Ueber die Reduktion des Germaniumdioxyds zu metallischem Germanium vergl. Antw. auf Frage 311.

**Erkl. 1678.** Von Interesse ist die Existenz des Germaniumchloroforms =  $\text{GeHCl}_3$ , welches dem wahren Chloroform<sup>1)</sup> =  $\text{CHCl}_3$  und dem Siliciumchloroform<sup>2)</sup> =  $\text{SiHCl}_3$  entspricht und die zwischen Germanium, Kohlenstoff und Silicium bestehende Aehnlichkeit gleichfalls erkennen lässt.

Das Germaniumchloroform wird durch Erhitzen von Germaniummetall im Chlorwasserstoffstrom erhalten:



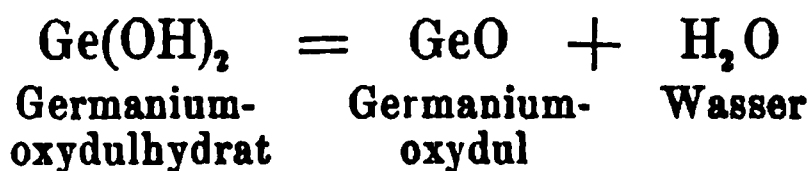
und bildet eine bei 72° siedende Flüssigkeit.

Das Germaniumbromid =  $\text{GeBr}_4$  und Germaniumjodid =  $\text{GeJ}_4$  sind gleichfalls bekannt und entsprechen in ihrem Verhalten den analogen Zinnverbindungen.

3). Germaniumdioxyd =  $\text{GeO}_2$

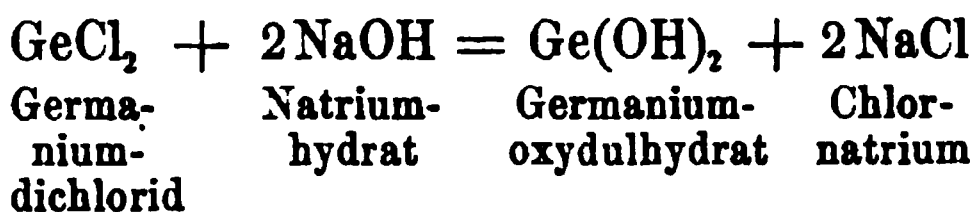
4). Germaniumtetrachlorid =  $\text{GeCl}_4$ .

1). Das Germaniumoxydul =  $\text{GeO}$  bildet sich beim Glühen<sup>1)</sup> des Oxydulhydrates =  $\text{Ge(OH)}_2$  in einer Kohlendioxydatmosphäre entsprechend der Gleichung:



und ist als ein schwarzgraues Pulver beschrieben, welches an der Luft durch Sauerstoffaufnahme in weisses Dioxyd übergeht. In Salzsäure löst es sich leicht zu Germaniumdichlorid, welches aber in reiner Form noch nicht isoliert worden ist.

2). Das Germaniumhydroxydul oder Germaniumoxydulhydrat =  $\text{Ge(OH)}_2$  fällt auf Zusatz von Natronlauge zu der wie unter 1). angegeben gewonnenen Dichloridlösung als gelber Niederschlag aus, dessen Bildung im Sinne der Gleichung:



erfolgt. Beim Erhitzen geht es unter Wasserverlust in Oxydul über und von Salzsäure wird es leicht gelöst.

3). Das Germaniumdioxyd oder Germaniumsäureanhydrid =  $\text{GeO}_2$  entsteht beim Erhitzen von metallischem Germanium und bildet ein weisses beim Glühen beständiges Pulver von 4,7 spezifischem Gewichte. In etwa 95 Theilen kochenden Wassers löst sich dasselbe auf, indem es zugleich ersterem saure Reaktion erteilt, worauf der Name: Germaniumsäureanhydrid zurückzuführen ist. Von Säuren wird es nur schwer, von schmelzenden Alkalien und Alkalikarbonaten dagegen leicht gelöst. Mittels Wasserstoff oder Kohle lässt es sich schon bei gelindem Glühen zu Metall reduzieren<sup>2)</sup>.

4). Das Germaniumtetrachlorid =  $\text{GeCl}_4$  bildet sich, wenn Chlor über pulverförmiges Germanium geleitet wird, indem dieses schon bei gewöhnlicher Temperatur

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1328 Bd. I.

<sup>2)</sup> „ „ Antw. auf Frage 848 Bd. I.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1676.

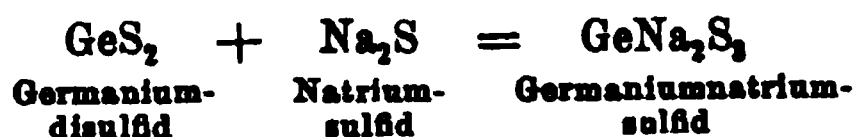
<sup>2)</sup> „ „ 1677.

**Erkl. 1679.** Das Germaniumsulfid oder -disulfid =  $\text{GeS}_2$  wird beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in stark saure Lösungen von Germaniumdioxyd erhalten, wobei es sich im Sinne der Gleichung bildet:



Auch aus den sogenannten Sulfosalzen des Germaniums lässt es sich mittelst überschüssiger konzentrierter Salz- oder Schwefelsäure abscheiden.

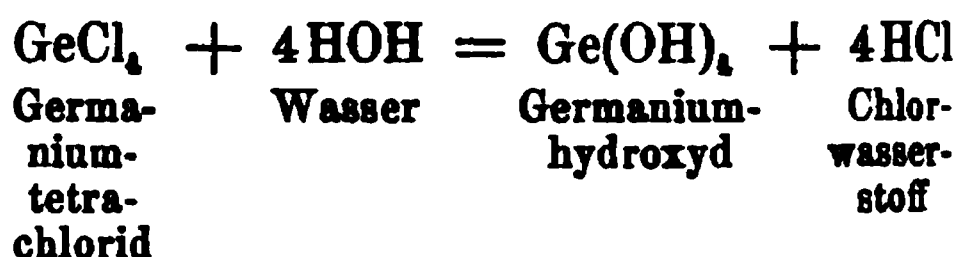
Dasselbe fällt als weisser voluminöser Niederschlag aus, der in Wasser löslich, in Säuren jedoch unlöslich ist. Auch von Kali- und Natronlauge, sowie Salmiakgeist wird derselbe gelöst. Mit den Alkalisulfiden, z. B. Schwefelnatrium, vereinigt sich das Disulfid entsprechend der Gleichung:



zu Germaniumnatriumsulfid. Ein solches Sulfosalz stellt auch der Argyrodit von Freiberg dar.

in Tetrachlorid unter Aufnahme von vier Atomen Chlor übergeht.

Dasselbe stellt eine farblose, bei 86° siedende Flüssigkeit vom spezifischen Gewichte 1,9 dar. An feuchter Luft raucht dasselbe und von Wasser wird es entsprechend der Gleichung:



unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure in Germaniumoxydhydrat verwandelt<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1678 und 1679.

## XVI. Ueber das Titan.

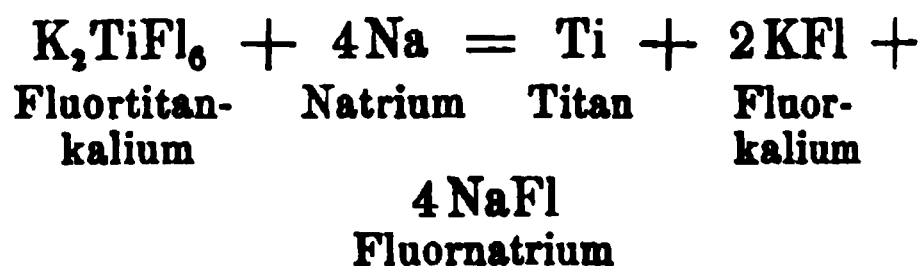
Symbol = Ti. Atomgewicht = 50. Vierwertig.

**Frage 313.** Was ist über die Darstellung und die Eigenschaften des metallischen Titans zu bemerken?

**Erkl. 1680.** Von dem englischen Geistlichen *Gregor* wurde 1791 in dem als Menachanit bezeichneten Mineral ein neues Element entdeckt und Menachin genannt. Drei Jahre später erkannte *Klaproth* den Rutil als das Oxyd eines neuen Elementes, welches er als Titan bezeichnete und dessen Identität mit dem Manachin bald erwiesen wurde.

**Erkl. 1681.** Das Titan gehört zu den selten vorkommenden Elementen und findet sich nur in Verbindungen. Als solche seien die Mineralien Rutil, Brookit (sprich Brukit) und Anatas erwähnt, welche sämtlich aus Titandioxyd =  $\text{TiO}_2$  bestehen und sich hauptsächlich hinsichtlich ihrer Kristallform unterscheiden, ferner die als Titaneisen bezeichneten Mineralien, welche teils der Formel =  $\text{FeTiO}_3$  entsprechen, teils wechselnde Gemische von  $\text{FeTiO}_3$  +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  darstellen. Spuren von Titan sind schliesslich weit verbreitet in vielen anderen Mineralien nachgewiesen, unter anderem enthält der Magneteisenstein meist etwas Titan, welches bei der Verwendung des genannten Erzes in der Eisenindustrie aus diesem Grunde häufig in dem Roheisen und in der Hochofenschlacke angetroffen wird.

**Antwort.** Das Titan<sup>1)</sup> lässt sich, in analoger Weise wie das Silicium, durch Erhitzen von Fluortitankalium mit metallischem Natrium gewinnen, wobei es im Sinne der folgenden Gleichung entsteht:



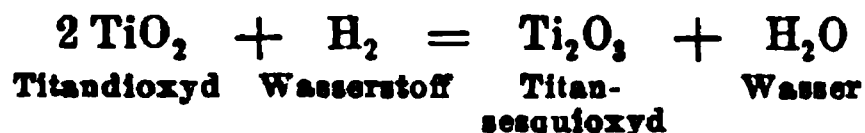
Bei der Behandlung des so erhaltenen Reaktionsproduktes mit heissem Wasser, welches die Fluoride auflöst, bleibt das Titan als graues Pulver zurück. Dasselbe zersetzt Wasser beim Kochen und verbrennt beim Erhitzen an der Luft unter Funkensprühen mit hellem Glanze zu Titandioxyd =  $\text{TiO}_2$ . Wie das Silicium löst es sich leicht in Fluorwasserstoffsäure, im Gegensatz zu jenem Element wird es aber auch von verdünnter Salz- und Schwefelsäure aufgelöst, wobei Wasserstoff entweicht.

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1680 und 1681.

## 126). Ueber die Verbindungen des Titans.

**Frage 314.** Was ist über die wichtigsten Titanverbindungen hinsichtlich ihrer Gewinnung und ihrer Eigenschaften anzuführen?

**Erkl. 1682.** Ausser dem Titandioxyd existiert auch ein Titansesquioxyd =  $Ti_2O_3$ . Dasselbe wird beim Glühen von Titandioxyd in einer Wasserstoffatmosphäre erhalten:



und bildet ein schwarzes, in Salzsäure unlösliches, in Schwefelsäure lösliches Pulver.

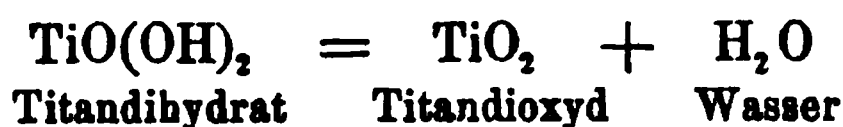
**Erkl. 1683.** Die zwischen dem Titan und und Silicium bestehende Aehnlichkeit kommt auch in den Verbindungen beider Elemente zum Ausdruck. Das Titandioxyd entspricht dem Siliciumdioxyd, die Orthotitansäure =  $Ti(OH)_4$  und das Titandihydrat =  $H_2TiO_3$  finden ihre Analoga in der Orthokieselsäure =  $Si(OH)_4$  bzw. in der Metakieselsäure =  $H_2SiO_3$ . Ferner spricht sich die nahe Verwandtschaft in den Polysäuren beider Elemente aus. Die nicht sauerstoffhaltigen Verbindungen der letzteren sind gleichfalls in ihrem chemischen Verhalten einander sehr ähnlich. So entspricht das Siliciumtetrachlorid dem Titantetrachlorid u. s. w. Aus diesem Grunde wird das Titan auch vielfach zu den Metalloiden gerechnet.

**Erkl. 1684.** Es ist zu beachten, dass die Hydroxydverbindungen des Titans: das Tetrahydrat =  $Ti(OH)_4$  und Dihydrat =  $TiO(OH)_2$  oder  $H_2TiO_3$  als Basen und Säuren zugleich chemisch reagieren, worin ein Unterschied zu den entsprechenden Siliciumverbindungen begründet ist, welche hauptsächlich sauren Charakter besitzen, d. h. mit Alkalien lösliche Salze bilden. Wie in der Antwort auf Frage 314 unter 3 angegeben, liefert das Dihydrat bzw. die von ihr sich ableitenden Polykieselsäuren bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure ein Salz von der Formel =  $TiO(SO_4)$ , in welchem die Titansäure als Base auftritt. Das Titandioxyd lässt sich durch Schmelzen mit Alkalien und die Titanhydrate lassen sich beim Behandeln mit Alkalien in sogenannte Titanate verwandeln, wie  $K_2TiO_3$  = Kaliumtitanat, die zwar wenig beständig sind, da sie bereits von vielem Wasser in alkaliärmere Verbindungen ( $K_2Ti_3O_7$ ) verwandelt werden (vergl. Antwort auf Frage 314 unter 2). Zu diesen Titanaten gehören die in der Natur vorkommenden Mineralien: Perowskit =  $CaTiO_3$  u. a., welche im Gegensatze zu den Alkalisalzen beständig sind.

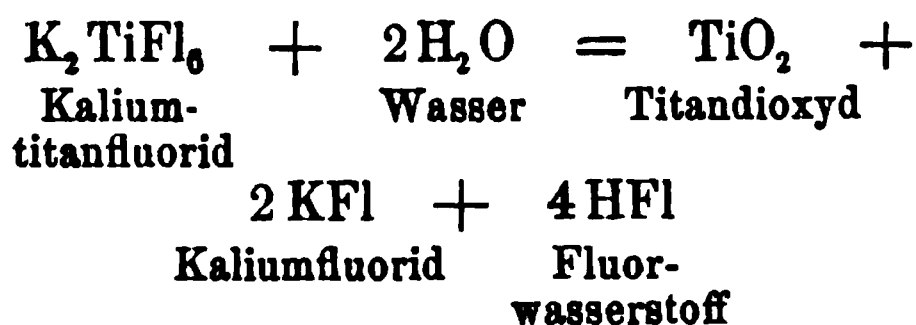
**Antwort.** Von Wichtigkeit sind die folgenden Titanverbindungen<sup>1)</sup>:

- a). Titandioxyd . =  $TiO_2$ ,
- b). Titantetrahydrat =  $Ti(OH)_4$ ,
- c). Titandihydrat . =  $TiO(OH)_2$ ,
- d). Titantetrachlorid =  $TiCl_4$ .

1). Das Titandioxyd oder Titansäureanhydrid =  $TiO_2$ , welches in mehr oder weniger reiner Form natürlich als Rutil, Brookit, Anatas vorkommt, lässt sich beim Erhitzen des Titantetrahydrats und Titandihydrats entsprechend den Gleichungen:



darstellen. So gewonnen bildet dasselbe ein weisses amorphes Pulver, welches unschmelzbar ist und höchstens bei Weissglut etwas dichteres Gefüge annimmt. In Säuren ist es fast unlöslich, nur von Fluorwasserstoffsäure wird es als Titan-tetrafluorid gelöst, beim Schmelzen mit Alkalien bildet es Titanate. Kristallisiert wird es gleichfalls auf künstlichem Wege dargestellt, wenn Kaliumtitanfluorid im Wasserdampf bei Gegenwart von etwas Salzsäuregas geglüht wird. Die Umsetzung findet hierbei im Sinne der Gleichung statt:



und das so dargestellte Dioxyd besitzt eine nach der angewandten Temperatur verschiedene Kristallform, d. h. unterhalb  $860^\circ$  entsteht Anatas, bei  $860-1040$  Brookit und bei roter Weissglut Rutil.

2). Das Titantetrahydrat<sup>2)</sup> oder die Orthotitansäure =  $Ti(OH)_4$  wird am

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1682 und 1683.

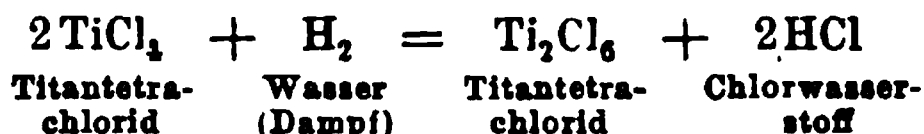
<sup>2)</sup> „ Erkl. 1684.

**Erkl. 1685.** Neben dem Titantetrachlorid =  $\text{TiCl}_4$  verbindet sich das Titan mit Chlor noch zu den folgenden Verbindungen:

a). Titanhexachlorid =  $\text{Ti}_2\text{Cl}_6$

b). Titandichlorid =  $\text{Ti}_2\text{Cl}_3$

Von diesen entsteht das erstere, wenn ein aus dampfförmigem Titantetrachlorid und Wasserdampf bestehendes Gemenge durch glühende Röhren geleitet wird, wobei Reaktion im Sinne der folgenden Gleichung stattfindet:



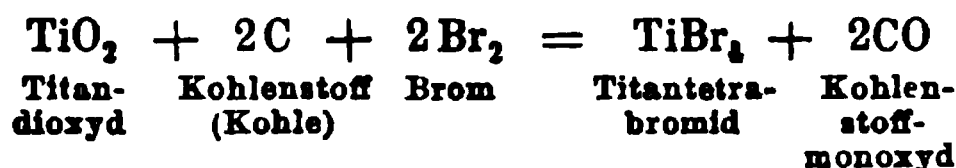
Dasselbe bildet glänzende, in Wasser mit violetter Farbe lösliche Schuppen und zerfällt beim Glühen entsprechend der Gleichung:



unter Bildung von flüchtigem Tetrachlorid in Titandichlorid =  $\text{Ti}_2\text{Cl}_3$ , welches als schwarzes, bei Luftabschluss sublimierbares Pulver zurückbleibt.

Die Chlorverbindungen des Titans entsprechen völlig denjenigen des Kohlenstoffs (vergl. Antwort auf Frage 485 Bd. I).

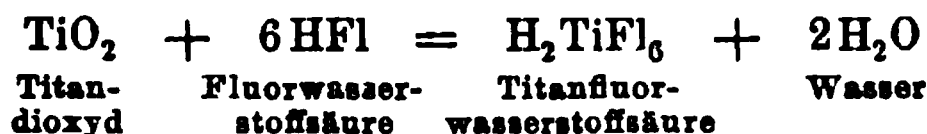
**Erkl. 1686.** Das Titantetrabromid entsteht in analoger Weise wie das Tetrachlorid d. h. beim Glühen eines Gemenges von Titandioxyd und Kohle im Bromdampfe:



Dasselbe ist kristallinisch, gelb von Farbe, schmilzt bei  $39^\circ$  und siedet bei  $230^\circ$ .

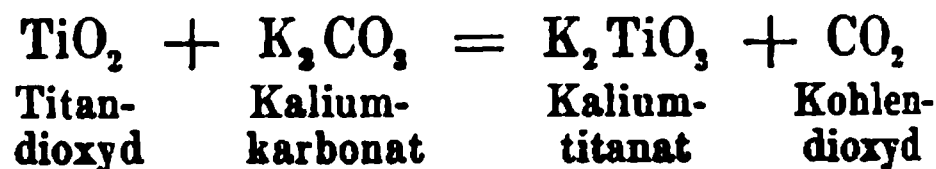
**Erkl. 1687.** Das Titantetraiodid =  $\text{TiI}_4$  entsteht bei Rotglut durch direkte Vereinigung von Titan mit Jod und bildet rote glänzende bei  $150^\circ$  schmelzende Oktaeder.

**Erkl. 1688.** Während Titanfluorid in reiner Form nicht bekannt ist, sind die Titanfluorwasserstoffsäure und deren Salze erhalten worden. Erstere entsteht beim Behandeln von Titandioxyd mit Flusssäure gemäss der Gleichung:



Aus der so erhaltenen wässrigen Lösung von Titanfluorwasserstoffsäure lassen sich durch Neutralisieren mit Basen bzw. Karbonaten die Titanfluormetalle von der allgemeinen Formel:  $\text{m}_2\text{TiF}_6$  abscheiden, von denen besonders das Kaliumtitanfluorid =  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Titans von Wichtigkeit ist.

zweckmässigsten ausgehend vom natürlichen Rutil dargestellt. Man schmilzt zu dem Zwecke das Mineral mit einem Ueberschusse von Pottasche, wobei entsprechend der Gleichung:



Kaliumtitanat =  $\text{K}_2\text{TiO}_3$  gebildet wird. Beim Behandeln der Schmelze mit Wasser, um das im Ueberschuss angewandte kohlensaure Kalium zu entfernen, verwandelt sich das titansaure Kalium in ein kaliärmeres Salz gemäss der Gleichung:



Kaliumhydroxyd

Versetzt man darauf das als Pulver hinterbleibende Kaliumtrititanat mit Salzsäure, so löst sich ersteres unter Bildung einer löslichen Verbindung und aus der sauren Lösung scheidet Salmiakgeist das gesamte Titan als Tetrahydrat =  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  aus. Dasselbe bildet einen weissen voluminösen Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur von verdünnter Salz- und Schwefelsäure, sowie von heisser Kali- oder Natronlauge gelöst wird. Beim längeren Aufbewahren im Exsikkator über Schwefelsäure verliert es ein Molekul Wasser und verwandelt sich in Titandihydrat =  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  gemäss der Gleichung:



3). Das Titandihydrat =  $\text{TiO}(\text{OH})_2$ , oder  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  ist als solches wenig beständig, da es schon bei geringer Temperaturerhöhung sich unter Wasserverlust zu Polytitansäuren, welche den Polykieselsäuren analog sind, kondensiert. Diese Polysäuren besitzen keine konstante Zusammensetzung, werden von Salzsäure kaum und von konzentrierter Schwefelsäure erst beim Erhitzen, bis die letztere zu verdampfen anfängt, angegriffen, wobei ein weisses, von Wasser leicht zersetz-

Die Titanfluormetalle sind mit den entsprechenden Siliciumfluorverbindungen isomorph.

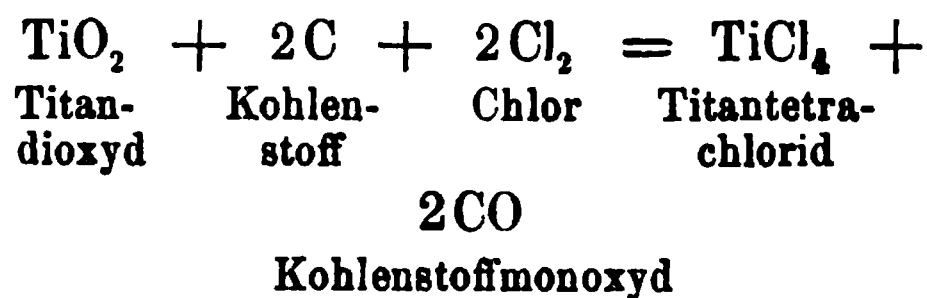
**Erkl. 1689.** Von einigem Interesse sind die Verbindungen, welche das Titan mit Stickstoff bzw. mit Stickstoff und Kohlenstoff zu bilden vermag.

a). Stickstofftitan =  $\text{TiN}_2$  entsteht beim Erhitzen von Titan in Ammoniakgas und bildet ein dunkelviolettes Pulver.

b). Stickstoffkohlenstofftitan oder Stickstoffcyanantitan =  $\text{Ti}_3\text{CN}_4$  findet sich in Form von kupferglänzenden roten Würfeln in den Hochofenschlacken solcher Fabriken, welche titanhaltige Eisenerze verarbeiten.

bares Pulver hinterbleibt, für welches die Formel =  $\text{TiO}(\text{SO}_4)$  angegeben wird.

4). Das Titantetrachlorid =  $\text{TiCl}_4$  entsteht <sup>1)</sup>, ähnlich dem Siliciumtetrachlorid, beim Ueberleiten von Chlor über ein glühendes Gemisch von Titandioxyd und Kohle im Sinne der folgenden Gleichung:



Dasselbe bildet eine farblose Flüssigkeit, welche bei  $136^\circ$  siedet und an der Luft stark raucht. In Berührung mit wenig Wasser verwandelt es sich in nicht kristallisierende wasserhaltige Verbindungen ( $\text{TiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TiCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ ) und von vielem Wasser wird es in der Kälte klar aufgelöst. Beim Erhitzen der wässrigen Lösung scheiden sich Titandihydrat bzw. Polytitansäuren aus <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1685–1688.

<sup>2)</sup> „ Erkl. 1689.

## XVII. Ueber das Tantal.

Symbol = Ta. Atomgewicht = 182. Fünfwertig.

**Frage 315.** Was ist über das Tantal und seine Verbindungen bemerkenswert?

**Erkl. 1690.** An der Entdeckung des Tantals sind verschiedene Chemiker beteiligt. Nachdem im Jahre 1801 *Hatchett* in einem nordamerikanischen Mineral das einer Säure ähnliche Oxyd eines neuen — Columbium genannten — Elementes aufgefunden hatte, erkannte *Ekeberg* in den von Finnland bzw. Schweden stammenden Mineralien: Tantalit und Yttrotantalit ein neues Metall, dessen Existenz später von *Klaproth* bestätigt wurde, welcher dasselbe als Tantal bezeichnete. *Wollaston* bewies 1809 die Identität des letzteren mit dem oben erwähnten Columbium.

**Erkl. 1691.** Das Tantal findet sich stets neben dem Niob; beide zeigen in ihren Verbindungen übereinstimmende Eigenschaften, so dass die Trennung derselben mit den grössten Schwierigkeiten verbunden war. Im Hinblick

**Antwort.** Das Tantal <sup>3)</sup> konnte bislang in reiner Form nicht isoliert werden, da die sonst üblichen zur Darstellung der Metalle angewandten Methoden bei den Tantalverbindungen das Element nicht in reiner Form liefern. So lassen sich die Tantaloxyside mit Kohle nicht vollständig reduzieren und, wenn man das Kalium- oder Natriumtantalfuorid mit Kalium oder Natrium erhitzt, so resultieren stets Legierungen von Tantal mit Kalium bzw. Natrium.

Für die Darstellung der Verbindungen des Tantals verwendet man die in der Natur vorkommenden sog. Tantalite <sup>4)</sup>, welche neben dem Elemente Tantal das diesem sehr ähnliche Niob enthalten z. B.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1690.

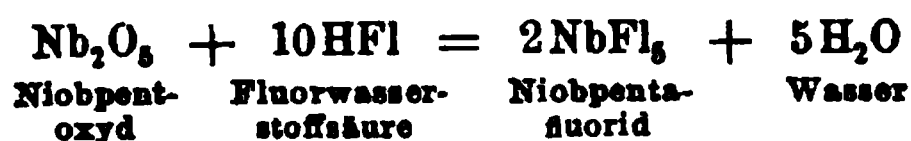
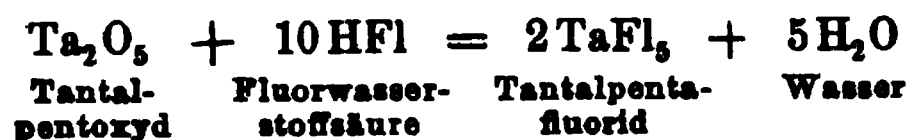
<sup>2)</sup> „ „ 1691.



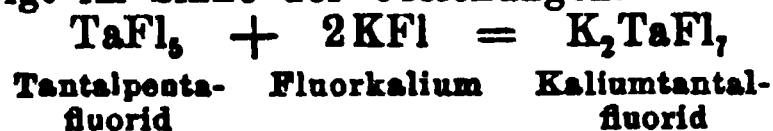
auf das qualvolle Los des Tantalus und der Niobe werden diese Elemente benannt.

Hauptsächlich finden sich das Tantal und Niob in den nordischen nur selten vorkommenden Tantaliten und Columbiten, welche vorwiegend aus den Verbindungen:  $\text{Fe}(\text{TaO}_3)_2$  bzw.  $\text{Fe}(\text{NbO}_3)_2$  bestehen, daneben aber auch andere Metalle wie Mangan, Zinn u. s. w. enthalten.

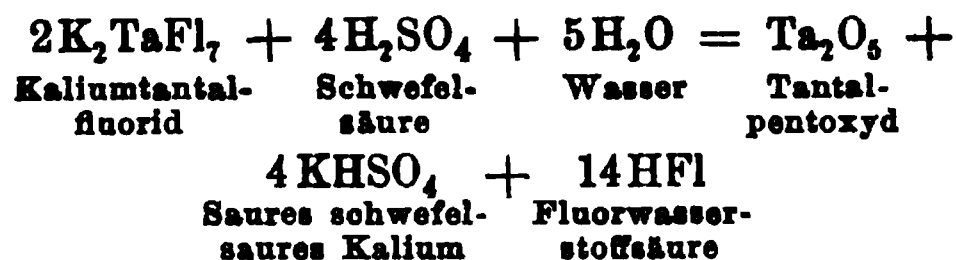
**Erkl. 1692.** Beim Erhitzen der Pentoxyde des Tantals und Niobs mit Flusssäure finden folgende Umsetzungen statt:



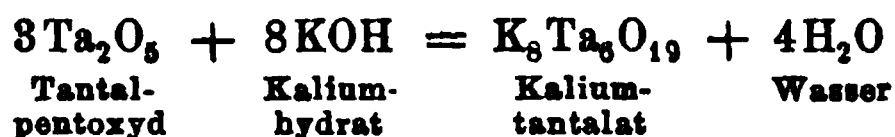
**Erkl. 1693.** Die Bildung von Kaliumtantalfluorid bzw. Kaliumniobfluorid beim Vermischen der flusssäuren Lösungen des Tantal- und Niobpentafluorids mit Fluorkalium erfolgt im Sinne der Gleichungen:



**Erkl. 1694.** Aus dem Kaliumtantalfluorid entsteht durch Destillation mit Schwefelsäure das Tantalpentoxyd entsprechend der Gleichung:

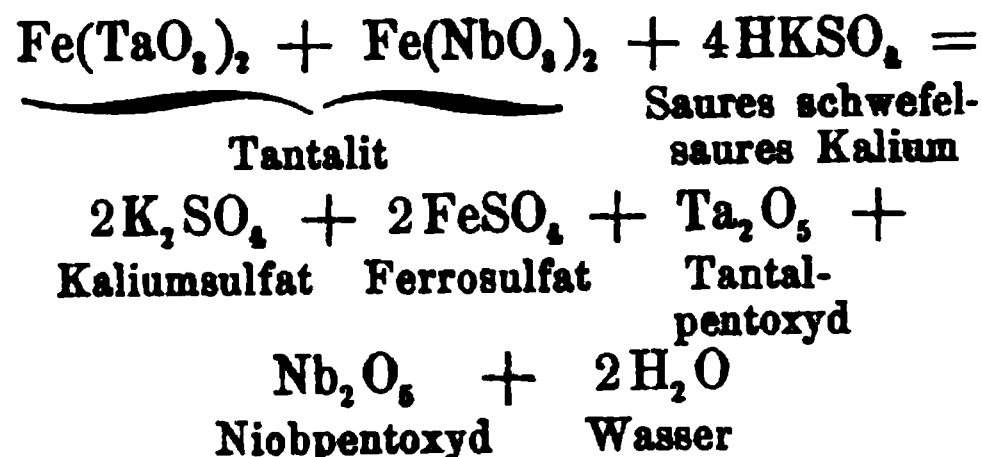


**Erkl. 1695.** Das Tantalpentoxyd =  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  wird auch als Tantalsäureanhydrid bezeichnet, weil dasselbe beim Schmelzen mit Alkalien im Ueberschusse Alkalisalze liefert:



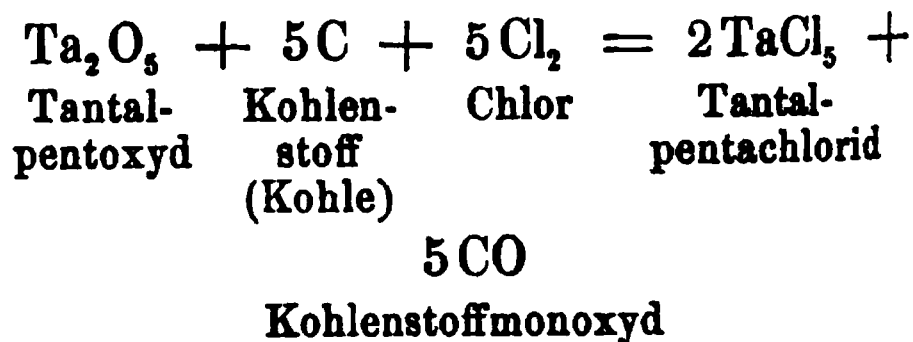
Die so entstandenen Tantalate erleiden beim Kochen mit Wasser Zersetzung unter Bildung einfacherer Salze, welche den Metaphosphaten entsprechen:

einen Tantalit, welcher ein Gemenge von  $\text{Fe}(\text{TaO}_3)_2 + \text{Fe}(\text{NbO}_3)_2$  darstellt. Durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium erhält man entsprechend der Gleichungen:



ein Gemenge von Tantalpentoxyd und Niobpentoxyd neben Kalium- und Ferrosulfat. Letztere zwei Salze werden dem Reaktionsprodukte mittelst heissen Wassers entzogen. Es hinterbleibt das Gemisch der beiden Pentoxyde, welche in Platingefässen mit Flusssäure erwärmt werden, wobei die entsprechenden Pentafluoride:  $\text{TaFl}_5$  und  $\text{NbFl}_5$  entstehen<sup>1)</sup>. Auf Zusatz von Kaliumfluorid zu der fluorwasserstoffsäuren Lösung jener Oxyde scheidet sich infolge seiner geringen Löslichkeit das hierbei gebildete Kaliumtantalfluorid<sup>2)</sup> =  $\text{K}_2\text{TaFl}_7$  aus, während die entsprechende Niobverbindung =  $\text{K}_2\text{NbFl}_7$  gelöst bleibt. Aus dem Kaliumtantalfluorid gewinnt<sup>3)</sup> man schliesslich durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure das Tantalpentoxyd<sup>4)</sup> in reiner Form, welches als Ausgangsmaterial für die Darstellung der übrigen Tantalverbindungen dient, unter denen nur das Tantalpentachlorid =  $\text{TaCl}_5$  von Interesse ist.

Dieses Pentachlorid =  $\text{TaCl}_5$  entsteht leicht, wenn Tantalpentoxyd gemengt mit Kohlenpulver im Chlorstromge geglüht wird, entsprechend der Gleichung:



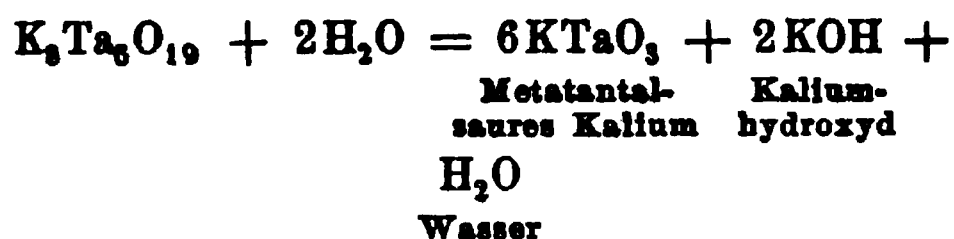
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1692.

<sup>2)</sup> „ „ 1693.

<sup>3)</sup> „ „ 1694.

<sup>4)</sup> „ „ 1695.





**Erkl. 1696.** Die sonstigen noch bekannten Verbindungen des Tantals haben keinerlei Bedeutung.

Dasselbe besitzt gelbe Farbe, sublimiert in Nadeln und schmilzt bei 211°. Von Wasser wird es unter Abscheidung von Tantalsäurehydrat  $= \text{Ta}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{H}_4\text{Ta}_2\text{O}_7$  zersetzt, neben welchem Salzsäure entsteht <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1696.

## XVIII. Ueber das Niob oder Niobium.

Symbol = Nb. Atomgewicht = 94. Fünfwertig.

**Frage 316.** Was ist über das Niobium und seine Verbindungen anzuführen?

**Erkl. 1697.** Die Entdeckung des Niobs steht in naher Beziehung zu derjenigen des Tantals; dasselbe ist zuerst von *Blomstrand* — jedoch nicht völlig rein — isoliert, da es stets wasserstoffhaltig sich erwies, indem Wasserstoff zur Reduktion des Oxyds verwandt wurde und dieser dem Metalle beigemischt bleibt.

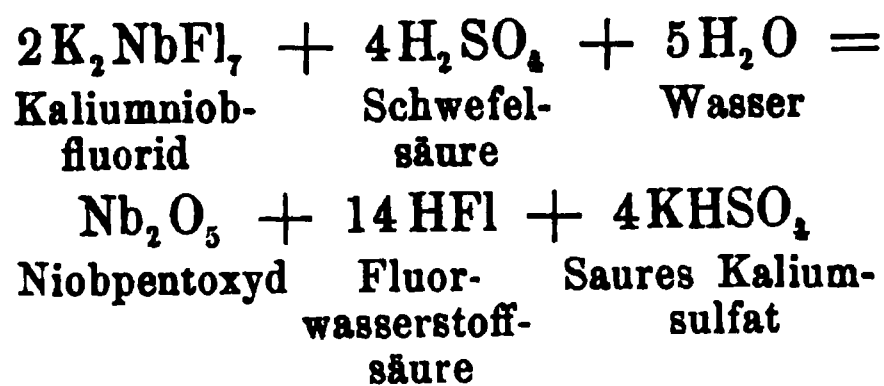
**Erkl. 1698.** Das Niobpentoxyd oder Niobsäureanhydrid  $= \text{Nb}_2\text{O}_5$  liefert beim Schmelzen mit Alkalien gleichfalls Salze von komplizierten Säuren, welche in Zusammensetzung und Eigenschaften denjenigen des Tantals entsprechen.

**Erkl. 1699.** Von den Verbindungen seien das Niobpentafluorid  $= \text{NbF}_5$  erwähnt, welches mit 2 Molekulan Fluorkalium das leicht lösliche Doppelfluorid  $= \text{K}_2\text{NbF}_7$  bildet.

**Erkl. 1700.** Ausser dem Niobpentoxyd, existiert auch ein Niobtetroxyd  $= \text{Nb}_2\text{O}_4$ , welches beim mehrstündigen Glühen von Pentoxyd im Wasserstoffstrome entsteht. Die entsprechende Tantalverbindung  $= \text{Ta}_2\text{O}_4$  wird auf gleichem Wege erhalten und besitzt dieselben Eigenschaften.

**Antwort.** Das Niobium <sup>1)</sup>, welches gleich dem Tantal in freiem Zustande nicht bekannt ist, ist dem letztgenannten Elemente in seinen Verbindungen sehr ähnlich.

Diese stellt man in analoger Weise dar wie diejenigen des Tantals d. h. man dampft die nach der Antwort auf Frage 315 erhaltene Lösung von Kaliumniobfluorid  $= \text{K}_2\text{NbF}_7$  ein, bis sich das Doppelsalz abscheidet und zersetzt dieses mit konzentrierter Schwefelsäure, wobei neben saurem Kaliumsulfat und Fluorwasserstoffsäure reines Niobpentoxyd <sup>2)</sup> entsteht:



Aus dem Niobpentoxyd <sup>3)</sup>  $= \text{Nb}_2\text{O}_5$  gewinnt man schliesslich durch Glühen mit Kohle im Chlorstrome das Niobpentachlorid <sup>4)</sup>  $= \text{NbCl}_5$ , welches die Fünfwertigkeit des Niobiums beweist <sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1697.

<sup>2)</sup> „ „ 1698.

<sup>3)</sup> „ „ 1699.

<sup>4)</sup> „ „ 1700.

## XIX. Ueber das Wolfram.

Symbol = W. Atomgewicht = 184. Sechswertig.

**Frage 317.** Wie wird das Wolfram im metallischen Zustande gewonnen und welche Eigenschaften besitzt dasselbe?

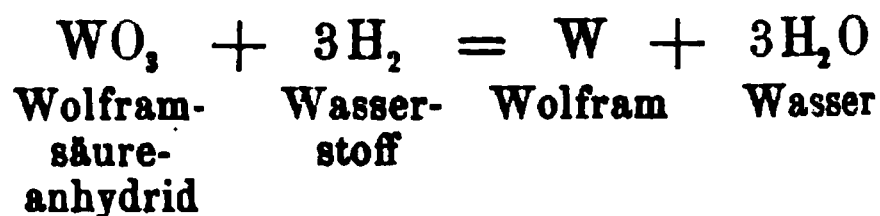
**Erkl. 1701.** Im Jahre 1781 fand *Scheele*, dass in dem „Tungstein“ genannten schwedischen Minerale eine neue Säure enthalten war, welche derselbe nach dem Mineral als Tungsteinsäure bezeichnete. Vier Jahre später wurde die gleiche Säure von anderen Chemikern in einem anderen Minerale (Wolfram oder Wolframit) aufgefunden und von letzteren das Metall dieser Säure zuerst dargestellt, welches den Namen Wolfram erhielt, während fortan das Mineral Wolframit benannt wurde. Die Bezeichnung Wolfram für das neue Metall wurde in Deutschland allgemein adoptiert, obgleich in Beziehung zum eigentlichen Entdecker auch der Name: Scheel (für das Metall) in Vorschlag gebracht worden war. Die Franzosen nennen das Metall Tungstène, die Engländer Tungsten, welche Bezeichnungen auf das Mineral Tungstein zurückzuführen sind, in dem *Scheele* zuerst das Vorhandensein einer neuen Säure (Oxyd des Wolframs) erkannt hatte.

**Erkl. 1702.** Das Wolfram kommt in der Natur nur selten vor, nie gediegen, sondern in Form von Oxyden oder Salzen. Zu letzteren gehören der Tungstein, welcher auch Scheelit heisst und wolframsaures Calcium =  $\text{CaWO}_4$  darstellt, der Wolframit, welcher aus wechselnden Mengen von wolframsauren Eisenoxydul ( $\text{FeWO}_4$ ) und wolframsaurem Manganoxxydul ( $\text{MnWO}_4$ ) besteht. Letsteres Mineral bildet das Ausgangsmaterial zur Darstellung des Wolframs und seiner Verbindungen.

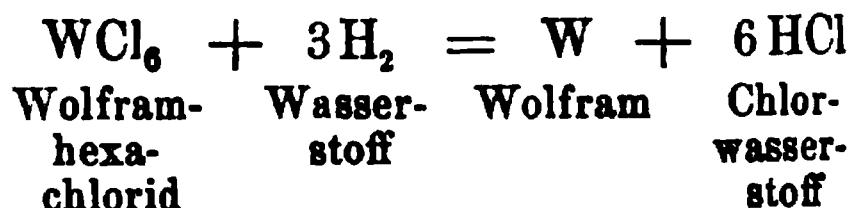
**Erkl. 1703.** Beim Glühen von metallischem Wolfram im Chlorstrome verwandelt es sich in Wolframhexachlorid (vgl. Antw. auf Frage 318 unter 5).

**Erkl. 1704.** Die technische Verwendung des metallischen Wolframs bei der Fabrikation gewisser Stahlsorten ist darauf zurückzuführen, dass dasselbe die Fähigkeit besitzt, sich mit dem Eisen zu legieren und dadurch diesem eine bedeutende Härte und Festigkeit zu verleihen. Derartiges Wolframeisen wird entweder durch Zusammenschmelzen von Eisen mit metallischem Wolfram oder Wolframsäureanhydrid

**Antwort.** Das Wolfram = W wird allgemein durch Glühen seiner Oxyde oder seiner Halogenverbindungen im Wasserstoffstrome gewonnen.<sup>1)</sup> Aus dem sogenannten Wolframsäureanhydrid =  $\text{WO}_3$  entsteht dasselbe hierbei gemäss der Gleichung:

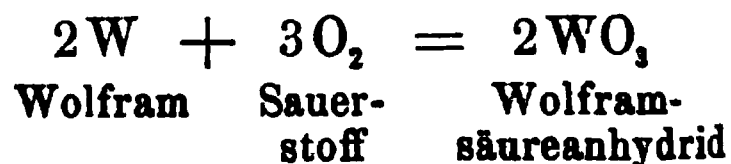


und das Wolframhexachlorid wird bei dem gleichen Prozesse im Sinne der Gleichung:



zu metallischem Wolfram reduziert.

Letzteres bildet entweder stahlgraue Blättchen oder ein schwarzes Pulver und besitzt das spezifische Gewicht 19,1. Hinsichtlich seiner Farbe und seines Glanzes gleicht es dem Eisen, ist jedoch weit härter als dieses, da es Glas zu ritzen vermag. An der Luft verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht; in feinverteilter Form bei Luftzutritt zum Rotglühen erhitzt, verbrennt es unter Sauerstoffaufnahme zu Wolframsäureanhydrid gemäss der Gleichung:



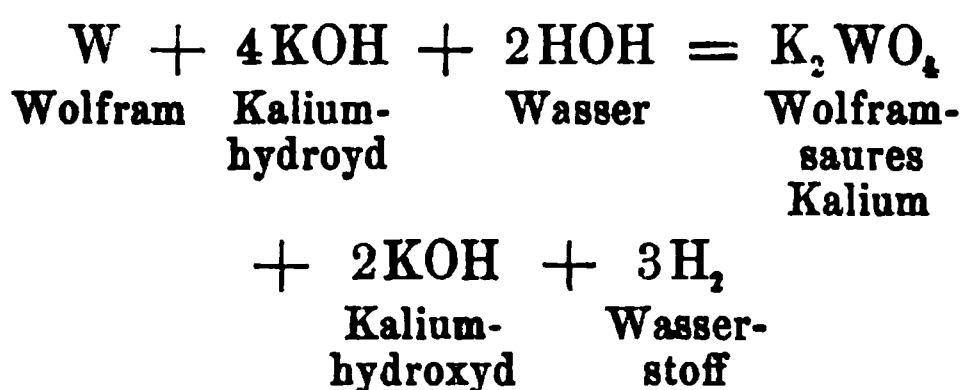
In der Kälte wird dasselbe von Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure nicht angegriffen; beim Erhitzen<sup>2)</sup> mit genannten Säuren verwandelt es sich in Wolframsäureanhydrid. Von konzentrierter heisser Kalilauge wird es entsprechend der Gleichung:

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1701 und 1702.

<sup>2)</sup> „ Erkl. 1703.

oder auch Wolframit, dem am häufigsten vorkommenden Wolframmineral, gewonnen. Bei Verwendung der beiden letztgenannten Mineralien bewirkt der in dem Eisen enthaltene Kohlenstoff Reduktion des Wolframsäureanhydrids bezw. Wolframits zu Metall, das sich dann mit dem Eisen legiert.

Der Wolframstahl dient hauptsächlich zur Herstellung besonders harter Werkzeuge und bestimmter Sorten von Magneten.



unter Wasserstoffentwicklung als wolframsaures Kalium  $= \text{K}_2\text{WO}_4$  gelöst. Mit metallischem Eisen vermag es Legierungen zu bilden.

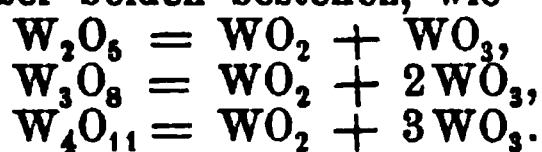
Das metallische Wolfram findet in der Stahlfabrikation zur Herstellung des sogenannten Wolframstahls vielfache Verwendung.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1704.

## 127). Ueber die Verbindungen des Wolframs.

**Frage 318.** Was ist über die wichtigeren Wolframverbindungen hinsichtlich ihrer Darstellung, Eigenschaften und Verwendung zu bemerken?

**Erkl. 1705.** Ausser dem Wolframtetroxyd  $= \text{WO}_2$  und dem Wolframsäureanhydrid  $= \text{WO}_3$  existieren noch Oxyde, welche aus einem Gemische dieser beiden bestehen, wie



Die ersteren beiden entstehen unter anderem beim Erhitzen von Wolframsäureanhydrid im Wasserstoffstrome auf ca. 250°, während das letztere beim Glühen des Anhydrids im Kohlenoxydstrom erhalten wird. Die genannten Oxyde sind durch ihre blaue Farbe ausgezeichnet.

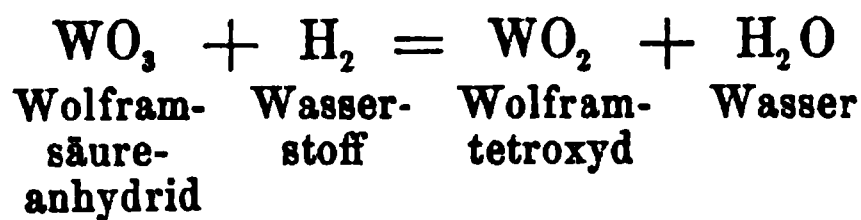
**Erkl. 1706.** Den beiden Sauerstoffverbindungen des Wolframs, dem Wolframtetroxyd ( $\text{WO}_2$ ) und Wolframsäureanhydrid ( $\text{WO}_3$ ) entsprechen auch zwei Schwefelverbindungen: Wolframdisulfid  $= \text{WS}_2$  und Wolframtrisulfid  $= \text{WS}_3$ . Letzteres entsteht beim Sättigen der Lösungen von wolframsauren Salzen z. B. wolframsaurem Kalium  $= \text{K}_2\text{WO}_4$  mit Schwefelwasserstoff und Zersetzen der so erhaltenen Kaliumthiowolframatlösung mit Salzsäure entgegen den Gleichungen:



**Antwort.** Die folgenden Wolframverbindungen<sup>1)</sup> sind von Wichtigkeit:

- a). Wolframtetroxyd  $= \text{WO}_2$
- b). Wolframsäureanhydrid  $= \text{WO}_3$
- c). Wolframsäure  $= \text{H}_2\text{WO}_4$
- d). Wolframpentachlorid  $= \text{WCl}_5$
- e). Wolframhexachlorid  $= \text{WCl}_6$

1). Das **Wolframtetroxyd**  $= \text{WO}_2$  entsteht beim Ueberleiten von Wasserstoff über schwach glühendes Wolframsäureanhydrid entsprechend der Gleichung:

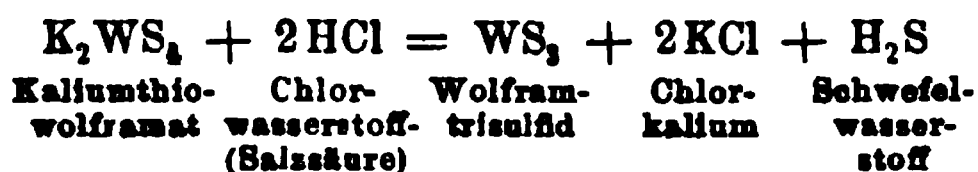


und bildet ein braunes, meist kristallinisches Pulver, welches von Wasser und Säuren nicht gelöst wird, an der Luft entzündet, langsam zu Wolframsäureanhydrid verglimmt.

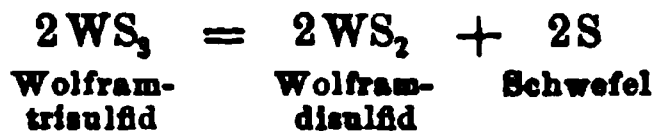
2). Das **Wolframsäureanhydrid**  $= \text{WO}_3$  wird am einfachsten durch Zusatz von Salpetersäure zu den heissen wässrigen Lösungen der wolframsauren Salze gewonnen.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1705, 1706 und 1707.

<sup>2)</sup> „ Erkl. 1708.

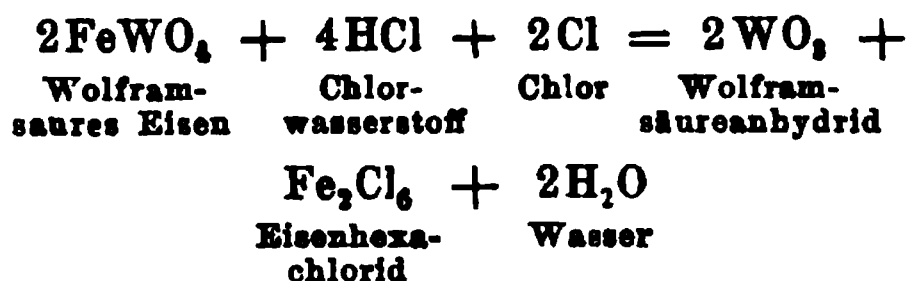


Das Trisulfid bildet in trockenem Zustande ein braunes Pulver und verwandelt sich beim Glühen unter Luftabschluss in Di- oder Tetrasulfid:

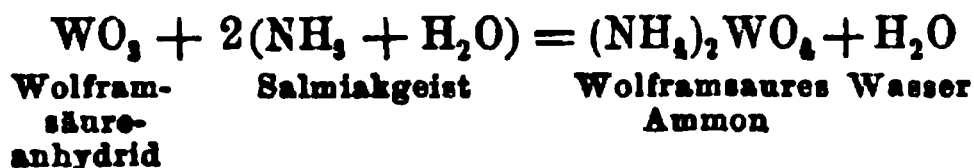


**Erkl. 1707.** Das Wolfram vermag ferner Verbindungen mit Stickstoff und Phosphor zu bilden.

**Erkl. 1708.** Um aus Wolframit =  $\text{FeWO}_4$  +  $\text{MnWO}_4$  Wolframsäureanhydrid darzustellen, kocht man ersteren in fein gepulvertem Zustande wiederholt mit Königswasser aus, wobei durch die Wirkung des frei werdenden Chlors und des Chlorwasserstoffs für den eisenhaltigen Bestandteil und in analoger Weise für den manganhaltigen Bestandteil Umsetzung im Sinne folgender Gleichung erfolgt:

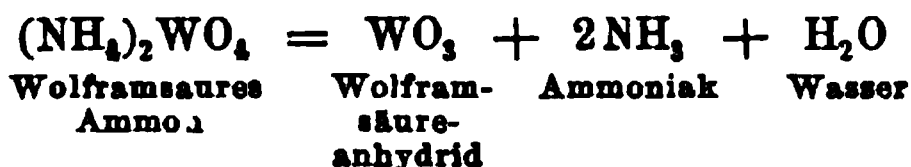


Neben löslichem Eisenchlorid bildet sich unlösliches Wolframsäureanhydrid. Letzteres wird in Salmiakgeist heiss gelöst, wobei erdige Bestandteile zurückbleiben, während entsprechend der Gleichung:

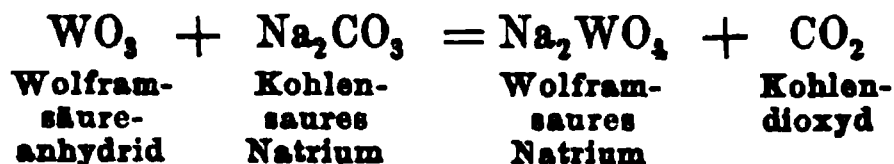
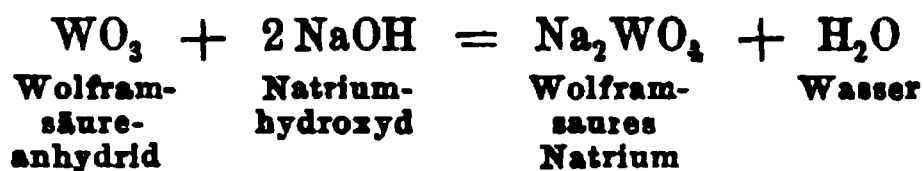


Lösung des Wolframsäureanhydrids erfolgt.

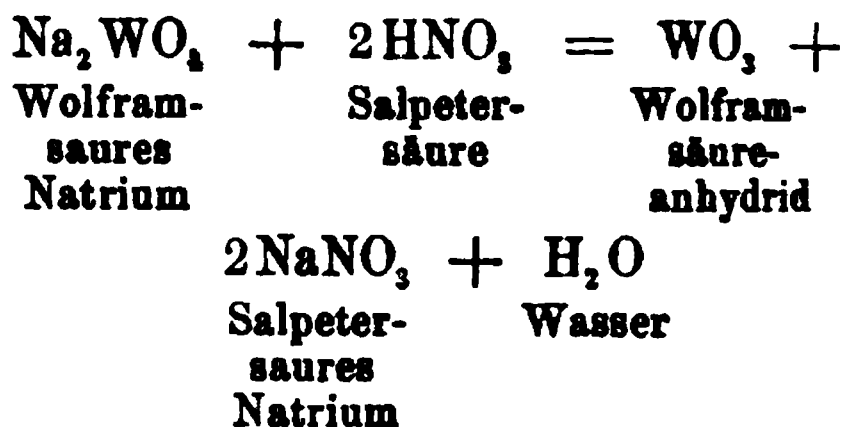
Hierauf wird die Lösung des wolframsauren Ammons zur Trockne verdampft und das trockne Ammonsalz dann geglüht, wobei unter Entweichen von Ammoniak und Wasser reines Wolframsäureanhydrid gewonnen wird:



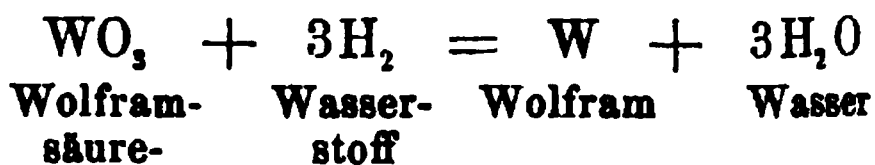
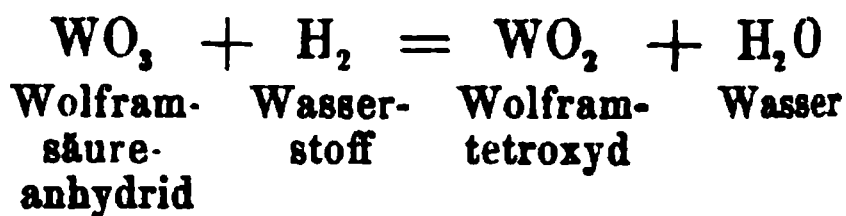
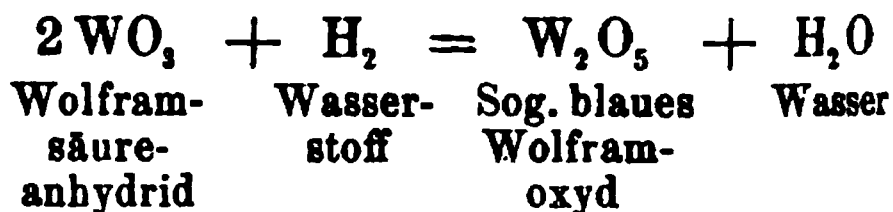
**Erkl. 1709.** Wolframsaure Salze bilden sich aus dem Wolframsäureanhydrid beim Zusammenschmelzen mit Alkalien oder Alkalikarbonaten entsprechend der Gleichung:



Aus einer solchen von wolframsaurem Natrium entsteht es hiebei im Sinne der Gleichung:



Dasselbe scheidet sich als gelber, in Wasser und Säuren unlöslicher Niederschlag aus. Von Alkalilaugen, auch Salmiakgeist, wird es erst in der Wärme und bei starker Konzentration der angewandten Laugen gelöst unter Bildung von wolframsauren Salzen<sup>1)</sup>, welche auch beim Zusammenschmelzen des Anhydrids mit kohlensauren Alkalien oder Alkalihydroxyden entstehen. Wird es mit Borax =  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  zusammengeschmolzen, so löst es sich in der heissen geschmolzenen Masse, scheidet sich aber beim Erkalten in rhombischen Tafeln aus, welche leicht von dem Borax getrennt werden können. Beim Glühen im Wasserstoffstrom verwandelt<sup>2)</sup> es sich entsprechend der angewandten Temperatur zunächst in blaues Wolframoxyd =  $\text{W}_2\text{O}_5$ , dann in Wolframtetroxyd =  $\text{WO}_2$  und zuletzt in metallisches Wolfram entsprechend den Gleichungen:



3). Die Wolframsäure =  $\text{H}_2\text{WO}_4$  lässt sich am praktischsten aus den wolframsauren Salzen<sup>3)</sup> darstellen z. B. aus dem wolframsauren Kalium =  $\text{K}_2\text{WO}_4$ , wenn

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1709.

<sup>2)</sup> " " 1710.


<sup>3)</sup> " " 1711.

**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

**Bemerkt sei hier nur:**

- 1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.**
- 2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.**
- 3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.**
- 4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem Abonnementspreise von 25 Pfg. pro Heft**
- 5). Die Reihenfolge der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.**
- 6). Das Werk enthält Alles, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.**
- 7). Das Werk ist ein praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch für Lehrer und Examinatoren, das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch für Fachleute und Techniker jeder Art.**
- 8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.**

---

 **Das vollständige**

## **Inhaltsverzeichnis** **der bis jetzt erschienenen Hefte**

**kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.**

---

**Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.**





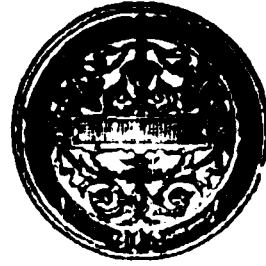
1125. Heft.

Preis  
des Heftes  
**25 Pf.**

**Chemie**  
und chemische Technologie.  
Zweiter Band.  
Forts. v. Heft 1124. — Seite 513—528.



AUG 18 1892



# Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —  
mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten  
erläutert durch

**viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,**  
aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Straassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen etc. etc

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

**zum einzig richtigen und erfolgreichen**

**Studium, zur Forthilfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung**  
der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse

in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

## **Chemie und chem. Technologie**

Zweiter Band.

Nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Forts. v. Heft 1124. — Seite 513—528.

**Inhalt:**

Ueber die Verbindungen des Wolframs. — Ueber das Molybdän. — Ueber die Verbindungen des Molybdäns. — Ueber das Vanadium. — Ueber die Verbindungen des Vanadiums. — Ueber das Wismuth. — Ueber die Verbindungen des Wismuths. — Ueber die edlen Metalle. — Ueber das Quecksilber. — Ueber das metallische Quecksilber im allgemeinen.

**Stuttgart 1892.**

**Verlag von Julius Maier.**

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann  
durch jede Buchhandlung bezogen werden.

**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

# PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein Ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25  $\mathfrak{M}$  pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bestüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen, etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teiles der mathematischen Disziplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit übrig bleibt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehalten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schul-Unterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

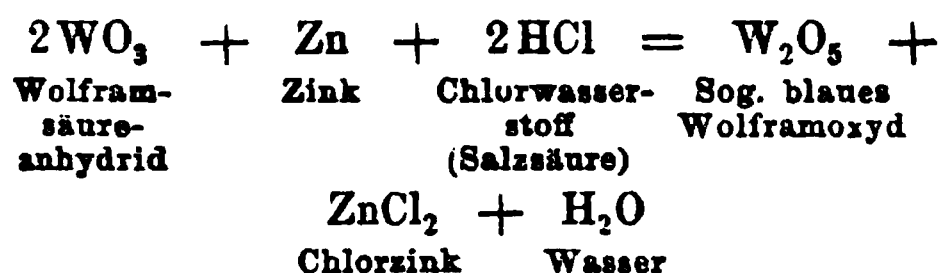
Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militäri etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen verkommenden Anwendungen einem toten Kapitale lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kloyer, Frankfurt a. M. Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

**Stuttgart.**

**Die Verlagshandlung.**

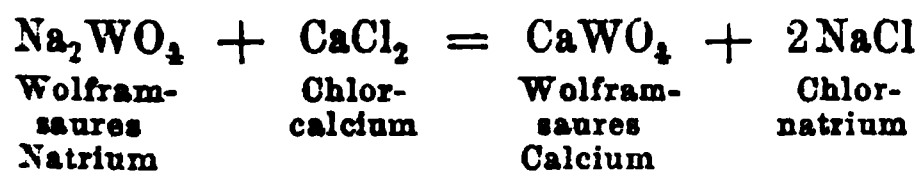
**Erkl. 1710.** Das Wolframsäureanhydrid =  $\text{WO}_3$  wird in das an seiner blauen Farbe leicht kenntliche Wolframoxyd =  $\text{W}_2\text{O}_5$  auch beim Behandeln mit Zink und Salzsäure übergeführt. Diese Reaktion, welche im Sinne der Gleichung:



erfolgt, wird vielfach zum schnellen Nachweise von Wolfram resp. dessen Verbindungen benutzt.

**Erkl. 1711.** Die Alkalisalze der Wolframsäure =  $\text{H}_2\text{WO}_4$  sind in Wasser löslich, die Wolframsalze der alkalischen Erden, Erd- und Schwermetalle sind dagegen im Wasser, selbst schwach saurem Wasser unlöslich. Von ersteren findet das Natriumwolframat =  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  technische Verwendung, da es Gewebe, welche mit seinen Lösungen imprägniert und darauf getrocknet sind, die Fähigkeit des Verbrennens mit Flamme nimmt, so dass derartig imprägnierte Stoffe nur langsam verglimmen.

Aus den Alkaliwolframatzen lassen sich die wolframsauren Salze der Erdaalkali-, Erd- und Schwermetalle in einfacher Weise durch doppelte Umsetzung gewinnen:



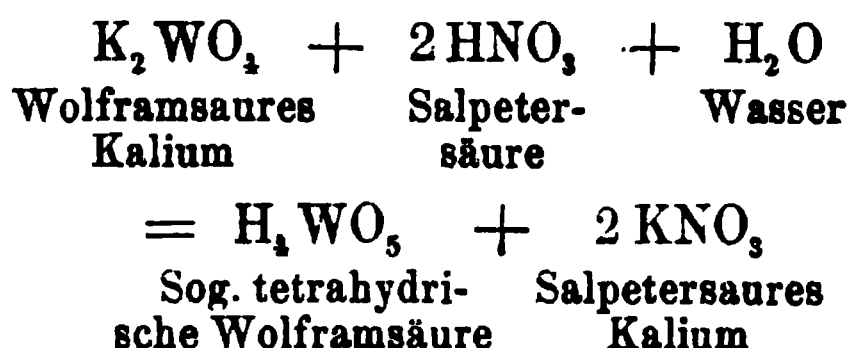
**Erkl. 1712.** Für die Wolframsäure ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) und deren Salze ist die Eigenschaft charakteristisch, sogenannte Polywolframsäuren oder Polywolframate zu bilden, welche den Polychromsäuren bzw. Polychromaten analog sind. (Vgl. Erkl. 1379).

Wie in der Antwort auf Frage 318 unter 3 bereits erwähnt, geht die Wolframsäure =  $\text{H}_2\text{WO}_4$  bei  $100^\circ$  in sogenannte Diwolframsäure =  $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_7$  oder  $2(\text{H}_2\text{WO}_4) - \text{H}_2\text{O}$  über. Die wässrigen Lösungen der wolframsauren Alkalisalze erleiden in Berührung mit Säuren gleichfalls Zersetzung unter Bildung von diwolframsaurem Salz, das aber weiter in das sehr beständige heptawolframsaure Salz =  $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24} + \text{H}_2\text{O}$  übergeht. Letzteres Salz kommt als zweifach wolframsaures Salz in den Handel.

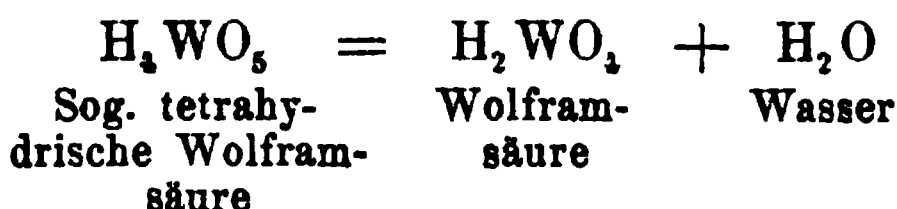
**Erkl. 1713.** Die Salze der Metawolframsäure =  $\text{H}_2\text{W}_3\text{O}_{13} = 4\text{H}_2\text{WO}_4 - 3\text{H}_2\text{O}$  entstehen unter anderem beim Kochen der Lösungen von monowolframsauren Salzen mit Wolframsäure ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ), bis die Farbe der letzteren verschwunden ist, gemäss der Gleichung:

Steffen, Chemie II.

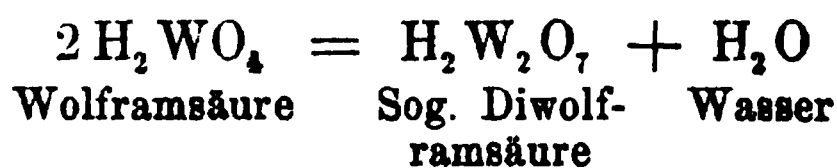
dessen wässrige Lösung in der Kälte mit Salpetersäure versetzt und die entsprechend der Gleichung:



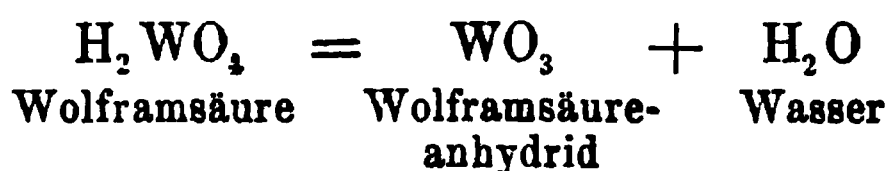
zunächst entstehende sog. tetrahydrische Wolframsäure =  $\text{H}_4\text{WO}_5$  oder  $\text{WO}(\text{OH})_4$  über Schwefelsäure in einem Exsikkator einige Zeit stehen gelassen wird, wobei unter Austritt von Wasser gemäss der Gleichung:



die Wolframsäure =  $\text{H}_2\text{WO}_4$  erhalten wird. Letztere besitzt gelbe Farbe und verwandelt sich schon beim Erwärmen gegen  $100^\circ$  in gelbe sog. Diwolframsäure entsprechend der Gleichung:

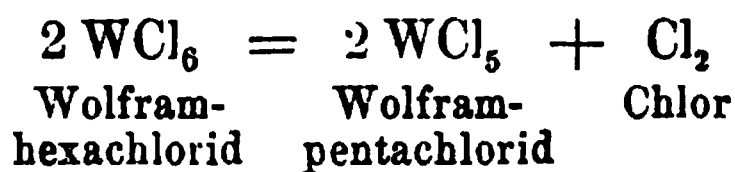


Bei höherer Temperatur entsteht unter weiterer Abgabe von Wasser Wolframsäureanhydrid:



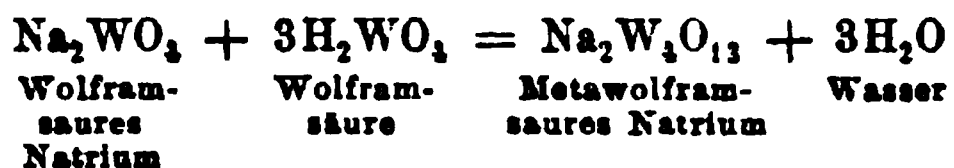
Wichtiger als die Wolframsäure ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) selbst sind die von derselben sich ableitenden wolframsauren Salze, die sog. Wolframate.<sup>1)</sup>

4). Das Wolframpentachlorid<sup>2)</sup> =  $\text{WCl}_5$  wird am einfachsten erhalten, wenn Wolframhexachlorid =  $\text{WCl}_6$  im Kohlendioxydstrome destilliert wird, wobei letzteres im Sinne der folgenden Gleichung:



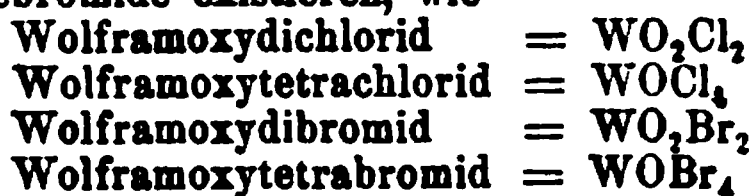
<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1712, 1713, 1714 u. 1715.

<sup>2)</sup> „ Erkl. 1716.



**Erkl. 1714.** Unter dem allgemeinen Namen: Wolframbronze fasst man eine Reihe wolframsaurer Salze wie  $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_8$  und  $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$  zusammen, welche bei der Reduktion von wolframsauren Salzen durch Zinn etc. bei Schmelztemperatur entstehen.

**Erkl. 1715.** Erwähnt sei, dass von der Wolframsäure auch sogenannte Säurechloride und Säurebromide existieren, wie

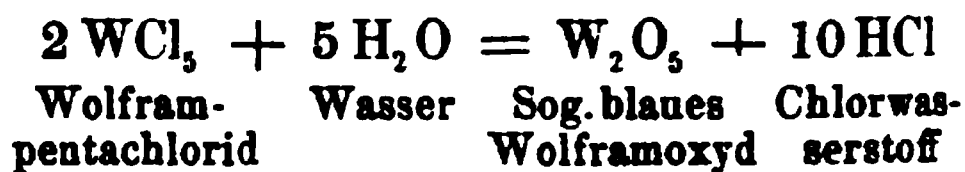


**Erkl. 1716.** Ausser dem Pentachloride und Hexachloride sind auch ein Dichlorid =  $\text{WCl}_2$  und ein Tetachlorid =  $\text{WCl}_4$  bekannt. Letzteres bildet sich beim schwachen Glühen von Wolframpenta- oder hexachlorid im Wasserstoff- oder Kohlendioxydstrom, ersteres beim stärkeren Glühen der genannten Chloride im gleichen Gasstrom. Das Wolframpentachlorid löst sich in Schwefelkohlenstoff mit tiefblauer Farbe, während das Hexachlorid von diesem Lösungsmittel mit braunrother Farbe aufgenommen wird.

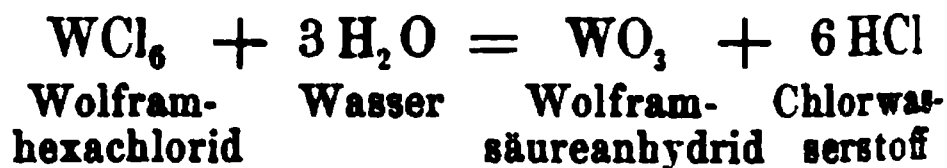
**Erkl. 1717.** Zu erwähnen ist noch, dass die Wolframsäure sich leicht mit anderen Säuren, wie Phosphor-, Arsen-, Bor- und Kieselsäure zu vereinigen vermag, wobei Doppelverbindungen entstehen, welche Phosphorwolframsäuren, Arsenwolframsäuren, Borwolframsäuren bzw. Kieselwolframsäuren bezeichnet werden, aber nur theoretisches Interesse besitzen.

unter Abgabe von Chlor in das Pentachlorid übergeführt wird.

Dasselbe bildet eine schwarze, nadel-förmige Masse, welche bei  $248^\circ$  schmilzt und bei  $275^\circ$  siedet. An der Luft zieht es begierig Wasser an, indem es sich langsam mit einer grünen Schicht überzieht, während es von Wasser unter Zischen in sog. blaues Oxyd =  $\text{W}_2\text{O}_5$  verwandelt wird:



5). Das **Wolframhexachlorid** =  $\text{WCl}_6$ , welches beim Glühen von metallischem Wolfram im Chlorstrome erhalten wird, bildet eine kristallinische Masse von schwarzvioletter Farbe, schmilzt bei  $275^\circ$  und siedet gegen  $345^\circ$ . In ganz reiner Form wird es beim Aufbewahren an der Luft und in Berührung mit kaltem Wasser nicht verändert; beim Kochen mit Wasser liefert es unter Entwicklung von Chlorwasserstoff Wolframsäureanhydrid gemäss der Gleichung:



## XX. Ueber das Molybdän.

Symbol = Mo. Atomgewicht = 95,5. Sechswertig.

### Ueber das metallische Molybdän.

**Frage 319.** Was ist über die Gewinnung und das chemische Verhalten des metallischen Molybdäns zu bemerken?

**Erkl. 1718.** In dem Molybdänglanz, welcher früher Wasserblei genannt und wegen seines Aussehens vielfach mit Graphit verwechselt wurde, entdeckte *Scheele* im Jahre 1778 eine nach seiner Bezeichnung „säuerliche Erde“, aus welcher vier Jahre später *Hjelm* das Metall darstellte. Letztere wurde nach  $\mu\omicron\lambda\upsilon\beta\delta\alpha\iota\nu\alpha$  = molybdaina, der griechischen Bezeichnung für Graphit, Molybdän genannt.

**Antwort.** Das Molybdän = Mo, welches dem Wolfram sehr ähnlich ist, wird, wie dieses, durch Glühen seiner Chloride oder Oxyde im Wasserstoffstrome erhalten.<sup>1)</sup>

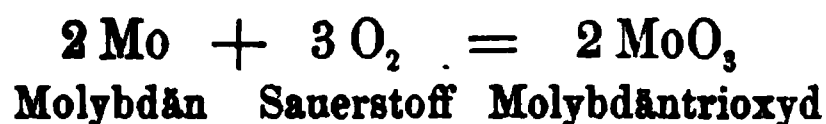
Dasselbe stellt ein silberweisses Metall dar vom spezifischen Gewichte 8,6. An Härte übertrifft es den Topas und schmilzt schwerer als Platin. An der Luft wird

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1718, 1719 und 1720.

**Erkl. 1719.** In der Natur findet sich das Molybdän nicht häufig. Gediegen kommt dasselbe nicht vor. Es bildet einen Bestandteil der Mineralien: Molybdänglanz =  $\text{MoS}_2$ , Gelbleierz =  $\text{PbMoO}_3$ , u. a. und ist auch in verschiedenen Eisenerzen aufgefunden.

**Erkl. 1720.** Der Molybdänglanz =  $\text{MoS}_2$  bildet das Ausgangsmaterial für die Darstellung des Molybdäns und seiner Verbindungen. Derselbe wird zunächst durch Rösten an der Luft in Molybdäntrioxyd =  $\text{MoO}_3$  übergeführt, dieses in Salmiakgeist gelöst und das beim Eindampfen der filtrierten Lösung hinterbleibende molybdänsaure Ammon =  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  vorsichtig erhitzt, wobei reines Molybdäntrioxyd zurückbleibt.

es bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert; erst beim Erhitzen bis zum beginnenden Glühen unter Luftzutritt oxydiert es sich unter Aufnahme von drei Atomen Sauerstoff zu Molybdäntrioxyd gemäss der Gleichung:



Von verdünnter Salz- und Schwefelsäure wird es nicht verändert, während es von konzentrierter Schwefelsäure und von Salpetersäure aufgelöst wird, wobei Verbindungen entstehen, welche nicht näher untersucht sind. Von wenig Salpetersäure wird es zu unlöslichem Molybdäntrioxyd oxydiert. Von Alkalien, selbst schmelzenden, wird es kaum verändert. Eine technische Verwendung findet das Molybdän nicht.

## 128). Ueber die Verbindungen des Molybdäns.

**Frage 320.** Was ist über die wichtigeren Molybdänverbindungen hinsichtlich ihrer Gewinnung und Eigenschaften zu bemerken?

**Erkl. 1721.** Auch ein Molybdänmonoxyd =  $\text{MoO}$  soll existieren. Ausser diesem und dem Di- und Trioxyd sind ein Molybdänsesquioxyd =  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  und ein der Formel  $\text{Mo}_3\text{O}_8 = \text{MoO}_2 + \text{MoO}_3$  entsprechendes Oxyd bekannt.

Das Molybdänmonoxyd ist nicht näher untersucht.

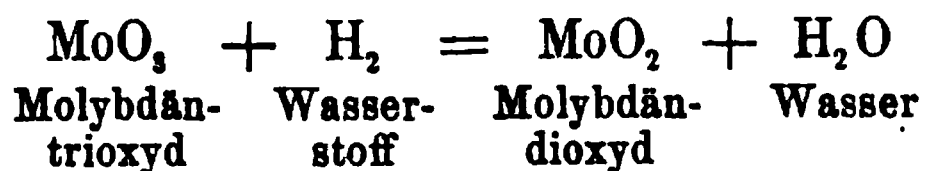
Das Sesquioxyd =  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  lässt sich leicht durch Reduktion von Molybdänsäure gewinnen. Zu diesem Zwecke wird die konzentrierte Lösung eines molybdänsauren Salzes mit Salzsäure übersättigt und in die so entstehende Flüssigkeit Zink eingetragen. Die Lösung färbt sich vorübergehend erst blau, hiernach grün, braunroth, zuletzt bleibend gelb, indem verschiedene niedere Sauerstoffverbindungen entstehen, welche die Färbungen bedingen, zuletzt aber in Molybdäntrichlorid =  $\text{MoCl}_3$  übergeführt werden, neben welchem Zinkchlorid in Lösung ist. Durch vorsichtigen Zusatz von Salmiakgeist wird das Sesquioxyd in wasserhaltiger Form gefällt und durch Trocknen im Vakuum dieses in das wasserfreie, schwarze Sesquioxyd verwandelt.

Das Oxyd von der Formel =  $\text{Mo}_3\text{O}_8$  ist am einfachsten durch Erwärmen von Molybdänsäurelösung mit Molybdän zu erhalten.

**Antwort.** Von den Verbindungen<sup>1)</sup> des Molybdäns seien nur die folgenden kurz erwähnt:

- 1). Molybdändioxyd =  $\text{MoO}_2$
- 2). Molybdäntrioxyd =  $\text{MoO}_3$
- 3). Molybdänsäure =  $\text{H}_2\text{MoO}_4$
- 4). Molybdäntrichlorid =  $\text{MoCl}_3$
- 5). Molybdäntetrachlorid =  $\text{MoCl}_4$
- 6). Molybdänpentachlorid =  $\text{MoCl}_5$ .

1). Das Molybdändioxyd =  $\text{MoO}_2$ , welches beim mässigen Glühen von Molybdäntrioxyd im Wasserstoffstrome gemäss der Gleichung:



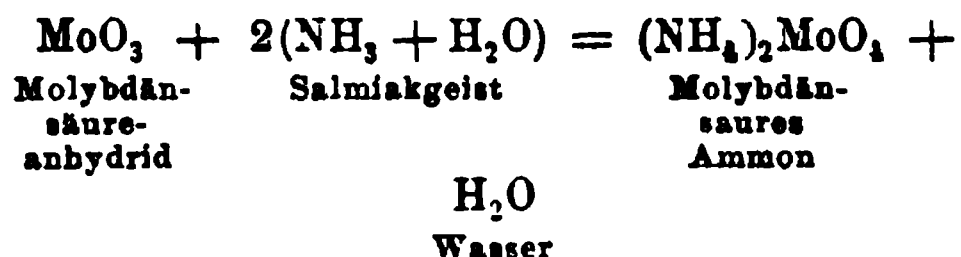
erhalten wird, bildet ein dunkelbraunes Pulver. Von Salzsäure und Alkalien wird es nicht verändert, durch Salpetersäure wird es dagegen zu Molybdäntrioxyd oxydiert.

2). Das Molybdäntrioxyd =  $\text{MoO}_3$  entsteht beim Erhitzen von metallischem

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1721.



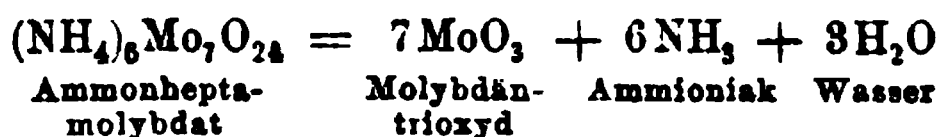
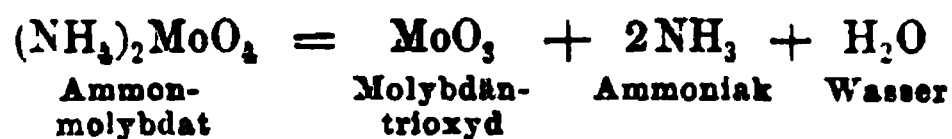
**Erkl. 1722.** Im Salmiakgeist löst sich das Molybdäntrioxyd unter Bildung von molybdänsaurem Ammonium entsprechend der Gleichung:



Das molybdänsaure Ammon, welches in den Laboratorien vielfach zum Nachweis der Phosphorsäure bezw. der Phosphate benutzt wird, scheidet sich auf Zusatz von Alkohol zu den so entstehenden Lösungen in kristallisierter Form aus. Werden die letzteren dagegen eingedampft, so kristallisiert ein Salz von der Zusammensetzung:  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 4\text{H}_2\text{O}$  aus. Letzteres leitet sich von der nicht isolierten Säure:  $\text{H}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  aus, die man sich durch Austritt von 4 Molekulan Wasser aus 7 Molekulan normaler Molybdänsäure entstanden denken kann:



Diese zwei Ammonsalze zersetzen sich beim Erhitzen, indem unter Entweichen von Ammoniak und Wasser Molybdäntrioxyd zurückbleibt, entsprechend den Gleichungen:



**Erkl. 1723.** Als Reagens zum Nachweise von Phosphorsäure bedient man sich einer mittelst Salpetersäure angesäuerten Lösung von Ammonmolybdat, d. h. man löst 1 Gewichtsteil Molybdänsäureanhydrid in 4 Teilen Salmiakgeist, vermischt die so erhaltene Lösung mit 15 Teilen Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1,2 und filtriert nach mehrstündigem Stehen ab.

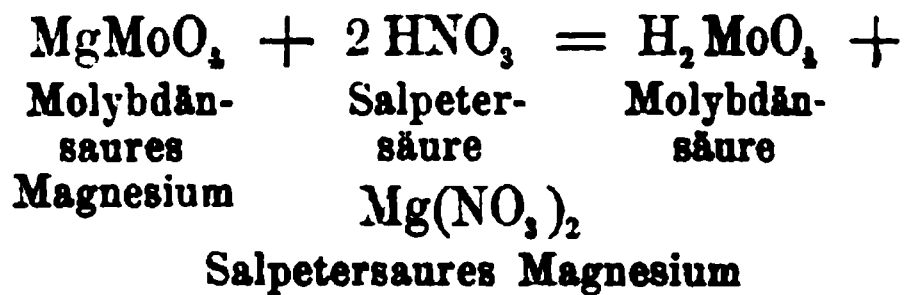
Giesst man von dieser sogenannten Molybdänflüssigkeit zu einer Phosphorsäure oder Phosphate enthaltenden Lösung, so tritt Gelbfärbung ein und allmählig, schneller bei etwa 40°, fällt ein gelber pulverförmiger Niederschlag von Ammoniumphosphatmolybdat<sup>1)</sup> =  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + 10\text{MoO}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  aus; in Salpetersäure ist derselbe unlöslich, in Salmiakgeist dagegen leicht löslich.

Diese Reaktion zum Nachweis von Phosphorsäure ist äusserst empfindlich und in allen Fällen anwendbar; eine Gleichung lässt sich indessen für den Verlauf derselben nicht aufstellen.

**Erkl. 1724.** Beim Zusammenschmelzen von Molybdäntrioxyd mit kohlsaurem Kalium entsteht gemäss der Gleichung:

Molybdän unter Luftzutritt und bildet eine amorphe weisse, in der Hitze gelbe Masse, welche bei Rotglut schmilzt und bei gesteigerter Temperatur destilliert. Von Wasser und Säuren wird es nicht gelöst, in wässerigen Alkalien und Salmiakgeist<sup>1)</sup> löst es sich leicht unter Bildung molybdänsaurer oder polymolybdänsaurer Salze, welche gleichfalls beim Schmelzen von Molybdäntrioxyd mit festen Alkalien oder Alkalikarbonaten sich bilden. Auch mit Säuren (Schwefelsäure, Phosphor- und Kieselsäure) vermag sich dasselbe zu vereinigen.

3). Die Molybdänsäure =  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  ist in freiem Zustande durch Vermischen von molybdänsaurem Magnesium mit Salpetersäure entsprechend der Gleichung:



erhalten worden und soll in Prismen kristallisieren. Wichtiger sind die Salze der Molybdänsäure, die sog. Molybdate, von denen das Ammonsalz oder Ammonmolybdat =  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  in den Laboratorien vielfach als Reagens<sup>2)</sup> auf Phosphorsäure benutzt wird.

Die molybdänsauren Alkalisalze entstehen beim Auflösen des Molybdäntrioxyds in Alkalien oder beim Verschmelzen<sup>2)</sup> beider, sind aber mit Ausnahme des Natronsalzes =  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  nicht kristallisierbar, sondern bilden amorphe durchsichtige Massen; in Wasser sind sie sämtlich leicht löslich.

Ausser diesen normalen Salzen der allgemeinen Formel:  $\text{m}_2\text{MoO}_4$  existieren noch sog. Polymolybdate, welche sich von Polymolybdänsäuren ableiten.

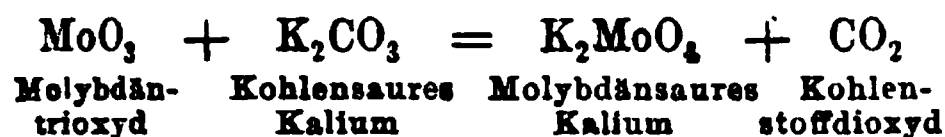
4). Das Molybdäntrichlorid =  $\text{MoCl}_3$  ist durch Erhitzen von Molybdänpentachlorid im Kohlendioxydstrom auf ca. 250° erhalten worden, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung unter Abspaltung von Chlor bildet:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1722 und 1723.

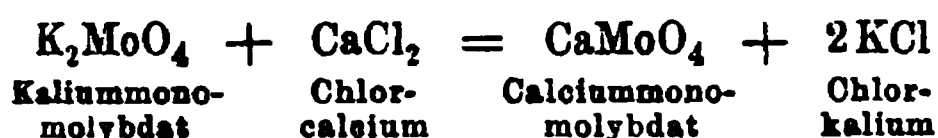
<sup>2)</sup> „ „ 1724.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1866, Bd. I.



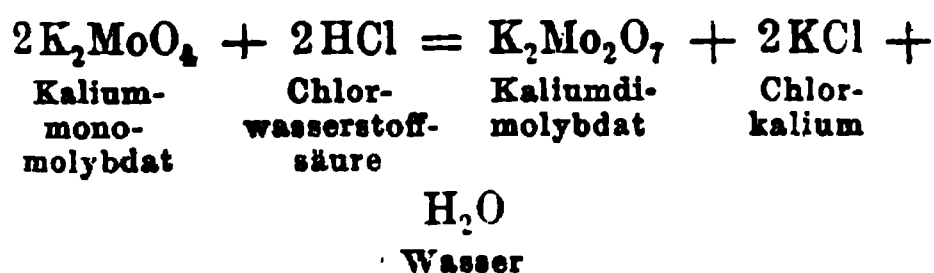


monomolybdänsaures Kalium =  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ . Aus den so leicht darstellbaren Alkalimolybdaten lassen sich weiter die Salze der alkalischen Erdmetalle und Schwermetalle durch Zusammenschmelzen der Alkalimonomolybdate mit den betreffenden Metallchloriden gewinnen; das Calciummonomolybdat bildet sich z. B. entsprechend der Gleichung:

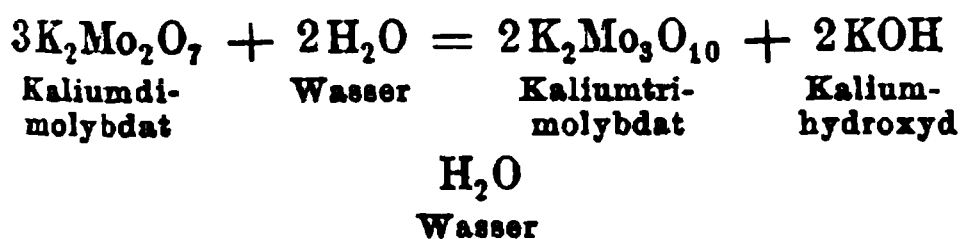


Durch Auswaschen lässt sich das in Wasser unlösliche Calciumsalz leicht von dem Chlorkalium befreien.

Die Monomolybdate verlieren in Gegenwart von Säuren leicht einen Teil des betreffenden Alkalimetalls u. s. w., indem sie in Polymolybdate übergehen. So entsteht auf Zusatz von Salzsäure zu monomolybdänsaurem Kalium ( $\text{K}_2\text{MoO}_4$ ) zunächst dimolybdänsaures Kalium entsprechend der Gleichung:



Die so entstehenden Salze der Dimolybdänsäure sind nur wenig beständig und werden schon von Wasser unter Bildung der betreffenden Base, hier Kaliumhydroxyd, in schwerlösliche Trimolybdate verwandelt, wobei folgende Reaktion stattfindet:

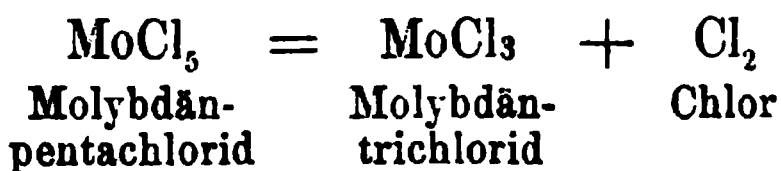


Ausserdem existieren noch die Salze der hypothetischen Tetramolybdänsäure, Heptamolybdänsäure, Octomolybdänsäure u. s. w., von welcher die Heptamolybdate immer dann entstehen, wenn Molybdänsäureanhydrid in Alkalien, bezw. Salmiakgeist gelöst und die so erhaltene Lösung zur Trockne verdampft wird.

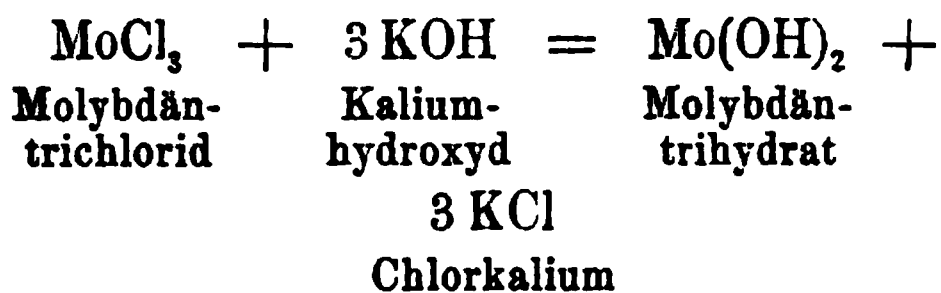
Zum Schlusse sei erwähnt, dass die Polymolybdänsäuren den Polychromsäuren sehr ähnlich sind.

**Erkl. 1725.** Das beim Behandeln von Molybdäntrichlorid =  $\text{MoCl}_3$  mit Alkalien entstehende Molybdäntrihydrat ist in Säuren löslich.

**Erkl. 1726.** Ausser dem Molybdäntri-, Molybdäntetra- und Molybdänpentachlorid existieren noch verschiedene sauerstoffhaltige



Dasselbe stellt ein braunrotes in der Farbe und dem Ansehen dem roten Phosphor ähnliches Pulver dar. Bei gewöhnlicher Temperatur lässt es sich an der Luft unverändert aufbewahren, beim Erhitzen verflüchtigt es sich unter Zersetzung zum Teil als blauer Dampf. Mit blauer, beim Erhitzen grüner Farbe löst es sich in konzentrierter Schwefelsäure. Von Wasser wird es in der Kälte nicht verändert, durch Kalilauge wird es entsprechend der Gleichung:



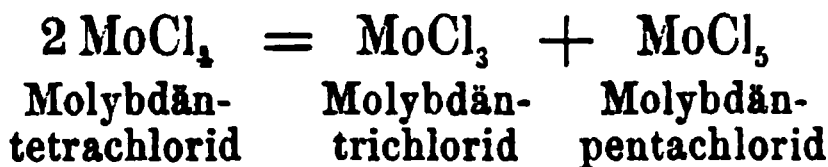
und Molybdäntrihydrat<sup>1)</sup> übergeführt.

5). Das **Molybdäntetrachlorid** =  $\text{MoCl}_4$  wird durch Erhitzen des Trichlorides im Kohlendioxydstrome dargestellt, wobei letzteres gemäss der Gleichung:



in Molybdändichlorid, welches wegen seiner Nichtflüchtigkeit zurückbleibt, und in Molybdäntetrachlorid, welches sublimiert, zerspalten wird.

Dasselbe ist nur wenig beständig und zerfällt äusserst leicht, sehr schnell beim Liegen an der Luft, langsam auch in einer Kohlendioxydatmosphäre, in Tri- und Pentachlorid entsprechend der Gleichung:

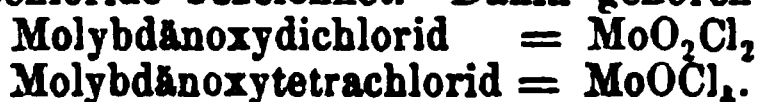


6). Das **Molybdänpentachlorid**<sup>2)</sup> =  $\text{MoCl}_5$  entsteht am einfachsten beim Erhitzen von metallischem Molybdän im Chlorstrome gemäss der Gleichung:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1725.

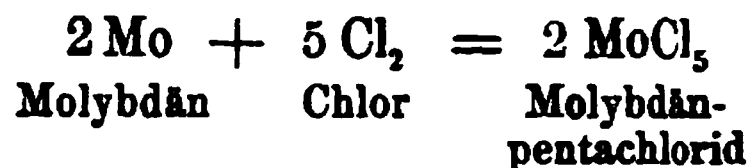
<sup>2)</sup> „ „ 1726.

Chloride, welche man gewöhnlich als Halogen-derivate der Molybdänsäure oder Molybdänsäurechloride bezeichnet. Dahin gehören das:



**Erkl. 1727.** Von Interesse sind noch die Doppelverbindungen, welche Molybdänsäureanhydrid mit gewissen Säuren: Schwefelsäure, Phosphorsäure und Kieselsäure zu bilden vermag. Von diesen besitzt besonders die Doppelverbindung mit Phosphorsäure Wichtigkeit, da das Ammonsalz derselben  $= (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{MoO}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  beim Nachweis der Phosphorsäure bezw. der Phosphate mittelst der Molybdänflüssigkeit erhalten wird.

**Erkl. 1728.** Wie ein Vergleich des Molybdäns mit dem Wolfram zeigt, besteht zwischen beiden Elementen, auch in ihren Verbindungen eine sehr grosse Analogie; unter den übrigen Elementen kommen sie dem Chrom am nächsten.



Dasselbe bildet eine reinschwarze, bei  $194^\circ$  schmelzende Masse, welche beim Erkalten kristallinisch erstarrt, und siedet bei  $268^\circ$  unter Auftreten dunkelroter Dämpfe. Im Kohlendioxydstrome lässt es sich unzersetzt sublimieren. An der Luft raucht und zerfliesst es, von Wasser wird es unter Zischen mit brauner Farbe gelöst. In Säuren ist es gleichfalls löslich.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1727 und 1728.

## XXI. Ueber das Vanadium.

Symbol = V. Atomgewicht = 51. Fünfwertig.

### Ueber die Darstellung und Eigenschaften des metallische Vanadium.

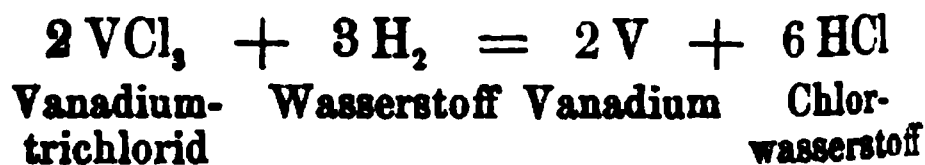
**Frage 321.** Wie wird das Vanadium in metallischer Form gewonnen und welche Eigenschaften besitzt dasselbe?

**Erkl. 1729.** Das Vanadium wurde im Jahre 1830 von *Sefström* aufgefunden und nach der Göttin Freya, welche in der Mythologie den Beinamen Vanadis führt, benannt. Der genannte Forscher entdeckte es in dem aus schwedischen Erzen gewonnenen Eisen und später isolierte *Wöhler* das neue Metall aus einem später Vanadinit genannten Bleierz. Von *Berzelius* wurde dieses neue Element nebst seinen Verbindungen zuerst eingehender untersucht.

**Erkl. 1730.** Natürlich kommt das Vanadium nur in Form vanadinsaurer Salze vor, wie Vanadinit  $= \text{Pb}_2\text{Cl}(\text{PO}_4)$ , welcher mit dem Apatit<sup>1)</sup> isomorph ist u. s. w. Auch findet es sich spurenweise in vielen Eisenerzen.

**Erkl. 1731.** Das Vanadium gleicht einerseits dem Molybdän und Chrom, andererseits dem Phosphor, Arsen und Antimon.

**Antwort.** Das metallische Vanadium<sup>1)</sup>  $= \text{V}$  wird am einfachsten durch Glühen seiner Chlorverbindungen im Wasserstoffstrome erhalten<sup>2)</sup>; aus dem Vanadiumtrichlorid  $= \text{VCl}_3$  scheidet es sich hierbei im Sinne der folgenden Gleichung aus:



Dasselbe bildet ein glänzendes grauweisses Pulver, besitzt das spezifische Gewicht  $= 5,5$  und ist an der Luft ziemlich beständig. Beim Erhitzen an der Luft oxydiert es sich schnell, indem es erglüht und zunächst in sog. braunes Oxyd  $= \text{V}_2\text{O}_3$  übergeht, welches sich bei gesteigerter Temperatur unter abermaligem Erglühen in schwarzes Sesquioxyd  $= \text{V}_2\text{O}_5$ , dann in blaues Tetraoxyd  $= \text{VO}$ , und schliesslich in Pentaoxyd verwandelt.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1729.

<sup>2)</sup> „ „ 1730.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 913.

**Erkl. 1732.** Bei der Verarbeitung vanadiumhaltiger Mineralien, z. B. Vanadinit, schmilzt man dieselben mit Kalisalpeter, behandelt die Schmelze mit Wasser, stumpft die Basen in der entstandenen Lösung annähernd mit Salpetersäure ab und fällt mit Chlorbaryum. Der sich ausscheidende Niederschlag, welcher die Baryumsalze der Vanadin-, Chrom-, Molybdän-, Arsen- und Phosphorsäure enthält, wird direkt mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wobei eine Lösung von Vanadin-, Chrom-, Molybdänsäure u. s. w. resultiert. Diese wird mit Salmiakgeist neutralisiert, eingedampft und mit festem Salmiak versetzt. Das in Salmiaklösung schwer lösliche Ammoniumvanadat =  $(\text{NH}_4)_2\text{VO}_4$  scheidet sich als gelbweisses Pulver zuerst aus. Beim Glühen erhält man daraus reines Vanadiumpentoxyd.

Gegen, Natronlauge, Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure ist es beständig; von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure wird es aber gelöst.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1731 und 1732.

## 129). Ueber die Verbindungen des Vanadiums.

**Frage 322.** Was ist über die wichtigeren Verbindungen des Vanadiums hinsichtlich ihrer Darstellung und ihres chemischen Verhaltens anzuführen?

**Erkl. 1733.** Ausser dem Vanadiumpentoxyd =  $\text{V}_2\text{O}_5$  existiert noch eine Reihe niederer Oxyde, welche den Formeln:

$\text{V}_2\text{O} = \text{Vanadiummonoxyd},$

$\text{V}_2\text{O}_2 = \text{Vanadiumdioxyd},$

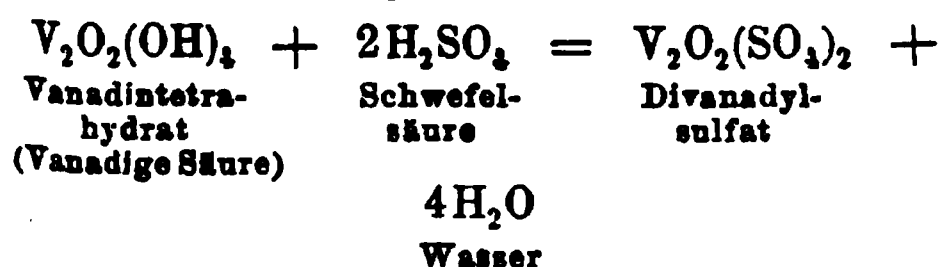
$\text{V}_2\text{O}_3 = \text{Vanadiumtrioxyd},$

$\text{V}_2\text{O}_4 = \text{Vanadiumtetraoxyd},$

entsprechen. Dieselben lassen sich zum Teil aus dem Pentoxyd durch Reduktion gewinnen und entstehen auch durch Oxydation von Vanadiummetall beim langsamen Erhitzen an der Luft.

Von diesen Oxyden besitzt das Vanadiumtetroxyd =  $\text{V}_2\text{O}_4$  besonderes Interesse. Dasselbe bildet ein glänzendes graues bis blaues Kristallpulver und löst sich in Säuren mit blauer Farbe. Wird nun eine derartige saure Lösung des Tetroxyds mit Sodalösung versetzt, so scheidet sich ein grauweißer Niederschlag von der Formel:  $\text{V}_2\text{O}_4(\text{OH})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  aus, welcher bei  $100^\circ$  4 Moleküle Wasser verliert und sowohl von Säuren als auch von Alkalien gelöst wird, wobei zwei verschiedene Gruppen von Vanadiumverbindungen entstehen.

Mit Säuren reagiert es unter Bildung der sogenannten Divanadylsalze, z. B. von Schwefelsäure wird es entsprechend der Gleichung:



**Antwort.** Unter den Verbindungen<sup>1)</sup> des Vanadiums besitzen nur die folgenden Wichtigkeit:

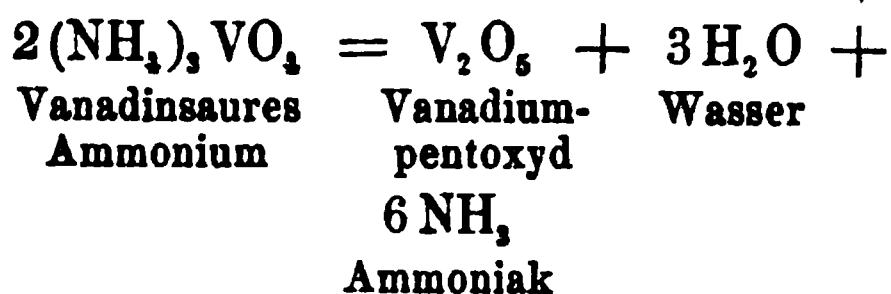
1). Vanadiumpentoxyd =  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,

2). die Salze der hypothetischen Vanadiumsäure, welche der allgemeinen Formel =  $m\text{VO}_4$  entsprechen.

3). die Salze der Metavanadinsäure von der allgemeinen Formel =  $m\text{VO}_3$ ,

4). die Pyrovanadinsäure =  $\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_7$ .

1). Das Vanadiumpentoxyd oder Vanadinsäureanhydrid =  $\text{V}_2\text{O}_5$  entsteht unter anderem beim Glühen von vanadinsaurem Ammonium gemäss der Gleichung:



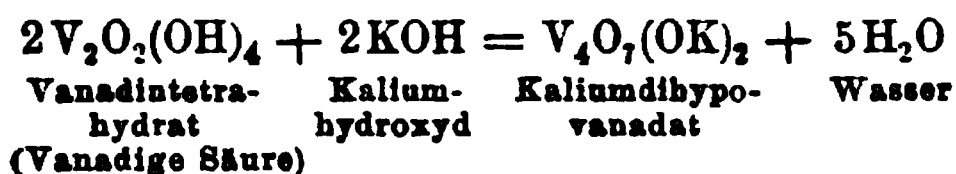
Dasselbe bildet eine braune, bei Rotglut ohne Zersetzung schmelzende Masse, welche in Wasser nur wenig, in Säuren leicht löslich ist. Von Alkalilauge wird es leicht gelöst indem lösliche vanadinsäure Alkalisalze entstehen.

2). Die Salze der Vanadinsäure oder Orthovanadinsäure<sup>2)</sup> ( $\text{H}_4\text{VO}_4$ ) werden beim Zusammenschmelzen von Vanadium-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1733.

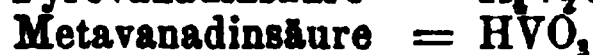
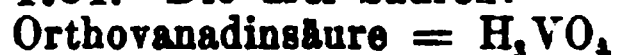
<sup>2)</sup> „ „ 1734.

in Divanadyl- oder Divanadinsulfat =  $V_2O_5(SO_4)_2$  verwandelt. In Alkalien löst sich das Tetrahydrat gemäss der Gleichung:

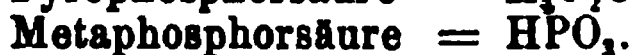
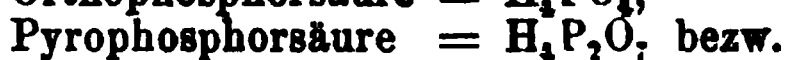


unter Bildung von sogenanntem dihypovanadinsaurem Kalium oder Kaliumdihypovanadat =  $V_4O_7(OK)_2$ .

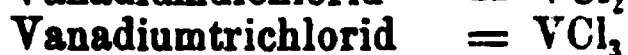
**Erkl. 1734.** Die drei Säuren:



entsprechen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ihren allgemeinen Eigenschaften völlig der

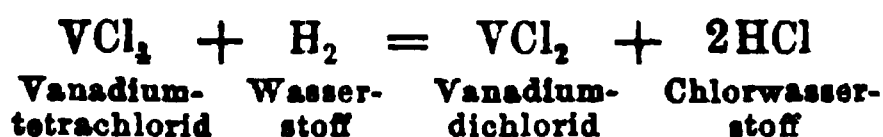


**Erkl. 1735.** Mit Chlor vermag das Vanadium drei Verbindungen zu bilden:



Letzteres, das Vanadintetrachlorid =  $VCl_4$  entsteht beim Ueberleiten von reinem Chlor über erhitztes Vanadium und bildet eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche sich allmählich unter Abgabe von Chlor in Trichlorid verwandelt. Dieses kristallisiert ähnlich dem Chromchlorid in glänzenden rothen Tafeln, zersetzt sich aber gleichfalls an der Luft, da es sehr hygroskopisch ist.

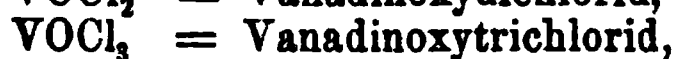
Das Dichlorid, welches beim Durchleiten von dampfförmigen Vanadiumtetrachlorid und Wasserstoffgas durch ein zum Glühen erhitztes Glasrohr entsprechend der Gleichung:



erhalten wird, bildet grüne, hexagonale glänzende Tafeln, die an der Luft zerfliessen.

Von Bromverbindungen ist nur das Vanadiumtribromid =  $VBr_3$  bekannt.

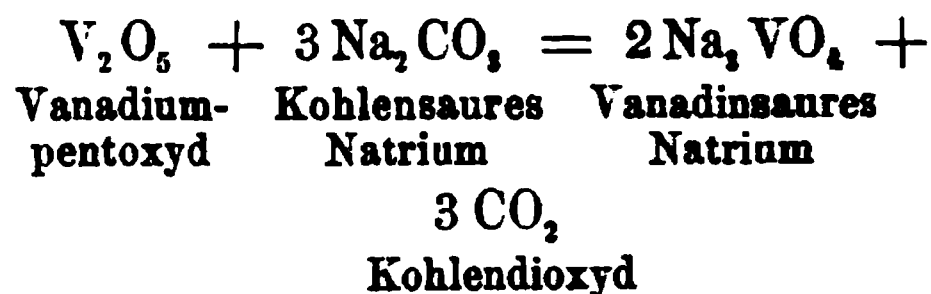
**Erkl. 1736.** Ausser den obengenannten (sauerstofffreien) Halogenverbindungen sind auch verschiedene sauerstoffhaltige Vanadinchloride bzw. -bromide bekannt, von denen kurz erwähnt seien:



Denselben entsprechen zum Teil Brom- und Fluorverbindungen.

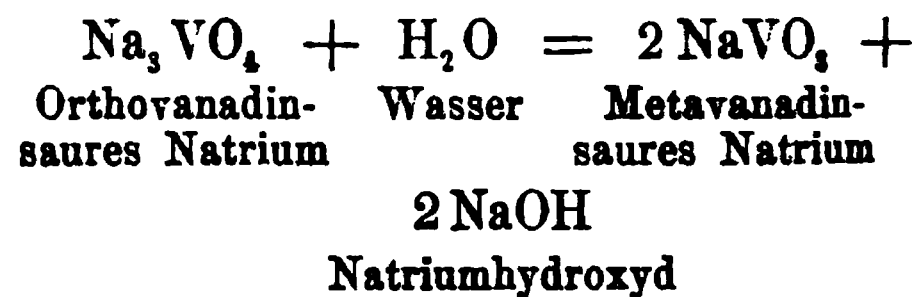
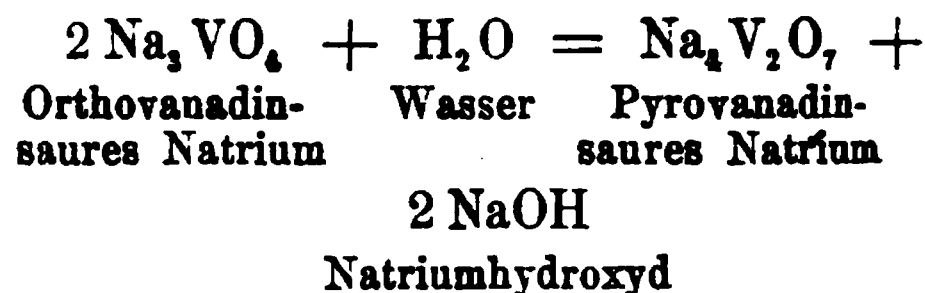
**Erkl. 1737.** Das Vanadinpentoxyd vermag sich auch mit Schwefelsäure zu der Doppelverbindung =  $V_2O_5 + 3SO_3$  oder  $(VO)_2(SO_4)_3$  zu vereinigen.

pentoxyd mit der erforderlichen Menge des betr. Hydroxyds bzw. Karbonats gewonnen. Verschmilzt man z. B. das Pentoxyd mit Soda entsprechend der Gleichung:



so erhält man unter Freiwerden von Kohlendioxyd vanadinsaures oder orthovanadinsaures Natrium =  $Na_3VO_4$ .

Die vanadinsauren Salze der Alkalimetalle sind in Wasser löslich, die der übrigen Metalle dagegen unlöslich. Erstere erleiden aber in Berührung mit viel Wasser allmählich Zersetzung, indem Alkalihydroxyd und Salze der Pyrovanadinsäure oder, wenn die Reaktion noch weiter geht, Salze der Metavanadinsäure gebildet werden entsprechend den Gleichungen:



3). Die **Metavanadinsäure** =  $HVO_3$  bildet sich, wenn eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer und Salmiak solange mit einer Auflösung von vanadinsaurem Ammon versetzt wird, bis ein nicht mehr verschwindender Niederschlag entsteht, und wenn das Gemisch dann auf ca. 75° erwärmt wird. Dieselbe scheidet sich hierbei in glänzenden, goldgelben Blättchen aus, welche beim Erwärmen ins Anhydrid übergehen.

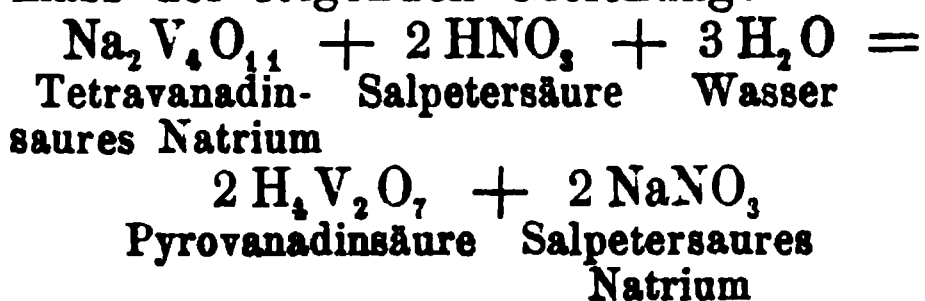
Die Salze der Metavanadinsäure entstehen, wie oben erwähnt, beim Behandeln der orthovanadinsauren Salze mit viel Wasser.

4). Die **Pyrovanadinsäure** =  $H_2V_2O_7$ ,

**Erkl. 1738.** Von Interesse ist noch das Stickstoffvanadin = VN, welches beim Erhitzen von metallischem Vanadium in reinem Stickstoffgase als graues glänzendes Pulver erhalten wird.

**Erkl. 1739.** Das Vanadium steht in naher Beziehung zum Niob und Tantal, mit denen es in vielen Lehrbüchern zu einer Gruppe vereinigt wird. Auch letztere beiden Elemente gleichen einerseits dem Phosphor und Arsen, andererseits dem Molybän und Chlor.

scheidet sich auf Zusatz von Salpetersäure zu den konzentrierten wässerigen Lösungen der tetra- oder hexavanadinsauren Salze aus und entsteht z. B. aus einer solchen von Natriumtetravanadinat gemäss der folgenden Gleichung:



Dieselbe bildet ein braunrotes Pulver. Ihre Salze entstehen durch Zersetzung der Orthovanadinate in vielem Wasser.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1734—1739.

## XXII. Ueber das Wismut.

Symbol = Bi. Atomgewicht = 207,5. Fünfwertig.

### Ueber das metallische Wismut.

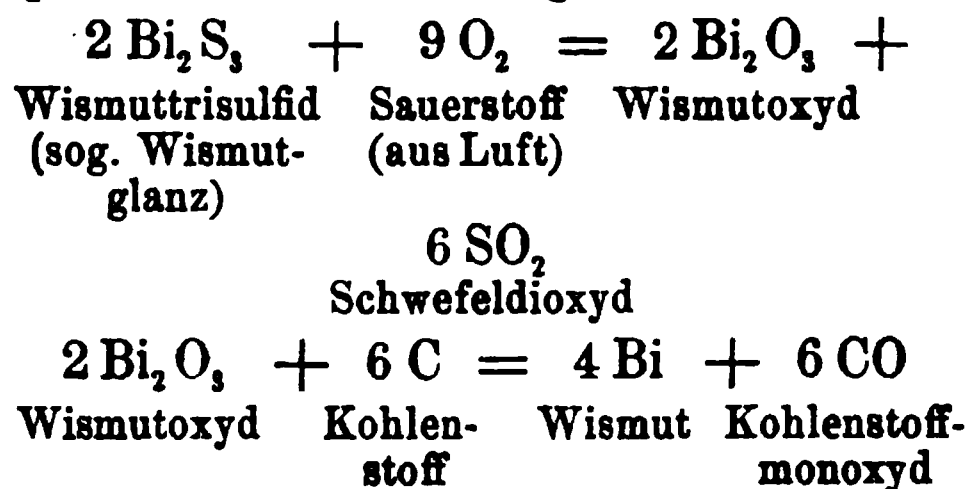
**Frage 323.** Was ist über die Gewinnung und Eigenschaften des metallischen Wismuts zu bemerken?

**Erkl. 1740.** *Basilus Valentinus* hat im 15. Jahrhundert zuerst einen metallischen Körper beschrieben, den man als Wismut ansprechen muss und für welchen *Paracelsus* den Namen Wisemat einführte, während *Agricola* denselben als Bisemutum bezeichnete. Einer eingehenden chemischen Untersuchung wurde dieses Metall erst viel später von *Bergmann* unterzogen.

**Erkl. 1741.** Das Wismut kommt in der Natur nicht besonders häufig vor; am meisten wird es in gediegenem Zustande auf Gängen in Granit und Thonschiefer gefunden, so namentlich im sächsischen Erzgebirge, in Thüringen, am Harz, in Skandinavien, England u. s. w. Mit Sauerstoff oder Schwefel verbunden als sogenannte Erze finden sich folgende Wismutverbindungen: Wismutocker = Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Wismutglanz = Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und verschiedene andere Sulfide, welche gleichzeitig Schwermetalle enthalten, wie z. B. Kupferwismutglanz = Cu<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>S<sub>4</sub> etc.

**Erkl. 1742.** Um durch den sogenannten Prozess des Aussaigerns das metallische Wismut von der Gangart zu trennen, wird die

**Antwort.** Das metallische Wismut,<sup>1)</sup> welches in der Natur vorkommt<sup>2)</sup> und von den begleitenden Gesteinen durch den sehr einfachen Prozess des Aussaigerns<sup>3)</sup> befreit wird, lässt sich aus den gleichfalls natürlich vorkommenden Sulfiden, z. B. dem Wismutglanz = Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, durch Rösten d. i. Erhitzen an der Luft und darauffolgendes Reduzieren des zunächst entstehenden Wismutoxyds = Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch Glühen mit Kohlen darstellen. Die Umsetzungen, welche bei der Verarbeitung des Wismutglanzes auf metallisches Wismut stattfinden, entsprechen den Gleichungen:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1740.

<sup>2)</sup> „ „ 1741.

<sup>3)</sup> „ „ 1742.



Erzmasse in schräg liegenden eisernen Röhren, von denen mehrere nebeneinander in dem mit gemeinschaftlicher Heizung versehenen Saigerofen liegen, erhitzt. Die Röhren werden durch die obere Oeffnung mit dem Erzmaterial gefüllt und unten fliesst durch eine kleine Oeffnung das geschmolzene Wismut ab, welches in darunter befindlichen Gefässen gesammelt wird, während von Zeit zu Zeit das in den Röhren sich ansammelnde wismutfreie Material entfernt wird, was leicht zu bewerkstelligen ist, da das untere Ende der Röhren mittelst einer beweglichen Scheibe verschlossen ist.

**Erkl. 1743.** Das gewöhnliche Wismut ist sehr spröde, so dass es sich leicht zu einem Pulver zerreiben lässt.

**Erkl. 1744.** Metallisches Wismut lässt sich auch in kristallisierter Form gewinnen. Zu diesem Zwecke schmilzt man eine grössere Menge des Metalls und lässt es langsam erstarren. Bevor der innere Kern fest geworden ist, giesst man den flüssigen Teil aus und erhält so an den Gefässwänden haftende grosse würfelähnliche Rhomboeder mit treppenartig vertieften Flächen und einem prächtigen, durch geringe oberflächliche Oxydation bedingten Farbenschimmer.

**Erkl. 1745.** Von Interesse ist die Thatsache, dass festgewordenes Wismut auf der noch flüssigen Masse schwimmt, was man nur so erklären kann, dass das feste Metall ein geringeres spezifisches Gewicht als das flüssige besitzt oder dass letzteres, was im Prinzip dasselbe ist, beim Erstarren sich ausdehnt und so nach dem Festwerden ein geringeres spezifisches Gewicht annimmt.

**Erkl. 1746.** Das Wood'sche Metall wird durch Zusammenschmelzen von 15 Teilen Wismut, 8 Teilen Blei, 4 Teilen Zinn und 3 Teilen Cadmium gewonnen, während das Rose'sche Metall 2 Teile Wismut, 1 Teil Blei und 1 Teil Zinn enthält. Ersteres schmilzt bei  $68^{\circ}$ , letzteres bei  $94^{\circ}$ . Derartige Legierungen finden Verwendung zum Abklatschen (Clichieren) von Holzschnitten, Druckformen etc., als Schnellloth, zur Herstellung von Sicherheitsverschlüssen bei Dampfmaschinen etc.

Das auf diese Weise erhaltene Wismut ist noch nicht völlig rein; demselben sind stets Kupfer, Blei, Eisen und Arsen in Spuren beigemengt. Da nun letztgenannte Metalle in Berührung mit Oxydationsmitteln leichter oxydiert werden als das Wismut, so wird schliesslich das rohe Metall mit  $\frac{1}{10}$  seines Gewichts an Salpeter auf einer schwach geneigten Eisenplatte zusammengeschmolzen, wobei fast chemisch reines Wismut abfliesst, während die aus den beigementen Metallen entstandenen Oxyde zurückbleiben oder, wie das Arsen, infolge der leichten Flüchtigkeit des Arsentrioxys verdampfen.

Das metallische Wismut besitzt rötlichweisse Farbe und das spezifische Gewicht 9,9. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich nicht<sup>1)</sup> an der Luft; beim Erhitzen (gegen  $267^{\circ}$ ) schmilzt es und bei Weissglut (gegen  $1300^{\circ}$ ) destilliert es. Beim Erkalten erstarrt das geschmolzene Metall kristallinisch.<sup>2)</sup> An der Luft erhitzt verbrennt es zu Wismutoxyd =  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Von Salzsäure und kalter Schwefelsäure wird es nicht verändert, von kochender Schwefelsäure wird es unter Schwefeldioxydentwicklung in Wismutsulfat =  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$  verwandelt, von Salpetersäure wird es schon in der Kälte gelöst, wobei salpetersaures Wismut =  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  entsteht, und von Königswasser wird es unter Bildung von Wismutchlorür =  $\text{BiCl}_3$  gelöst.

Das Wismut findet Anwendung zur Herstellung verschiedener Legierungen, von denen das sog. Woodsche und Rose'sche Metall<sup>3)</sup> erwähnt seien, und ferner zur Bereitung pharmazeutischer und kosmetischer Mittel.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1743.

<sup>2)</sup> „ „ 1744 und 1745.

<sup>3)</sup> „ „ 1746.

### 130). Ueber die Verbindungen des Wismuts.

**Frage 324.** Was ist über die Darstellung und Eigenschaften der wichtigeren Wismutverbindungen anzuführen?

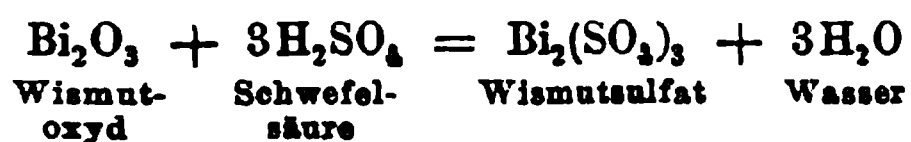
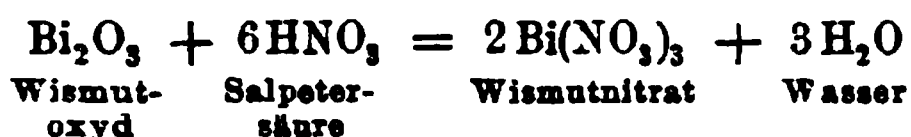
**Antwort.** Von Wichtigkeit sind die folgenden Wismutverbindungen<sup>1)</sup>:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1747.



**Erkl. 1747.** Von Oxyden des Wismuts sind ausser dem Trioxyd =  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , und dem Pentoxyd =  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ , noch das Wismutoxydul =  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ , und das Wismuttetroxyd =  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ , bekannt. In der Existenz dieser verschiedenen Sauerstoffverbindungen spricht sich unter anderem die nahe Verwandtschaft des Wismuts zu dem vorher behandelten Molybdän und Wolfram aus.

**Erkl. 1748.** In Salpeter- und Schwefelsäure löst sich das Wismutoxyd leicht auf, wobei Wismutnitrat bzw. Wismutsulfat entstehen. Diese Reaktionen verlaufen im Sinne der Gleichungen:



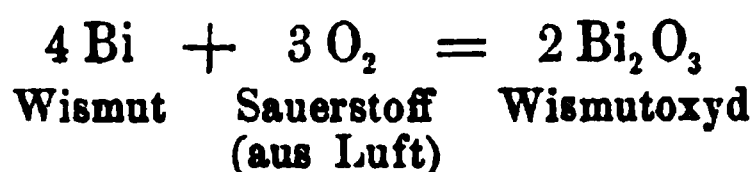
**Erkl. 1749.** Das Wismutmetahydrat =  $\text{BiO}_2\text{H}$  entspricht hinsichtlich seiner Zusammensetzung der Metaborsäure =  $\text{SbO}_2\text{H}$ .

**Erkl. 1750.** Das sogenannte Wismutsäurehydrat =  $\text{HBiO}_3$ , welches eine analoge Zusammensetzung wie die sogenannte Metaarsensäure =  $\text{HAsO}_3$  und Metaantimonsäure =  $\text{HSbO}_3$ , besitzt, lässt sich auf folgende Weise gewinnen: Man vermischt Wismuttrioxyd =  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  mit einem grossen Ueberschusse von starker Kalilauge und leitet durch die stark kochende Flüssigkeit Chlorgas. Das Oxyd geht hierbei allmählich in ein rotes Pulver über, welches ein Gemisch von wismutsaurem Kalium =  $\text{KBiO}_3$  mit Wismutsäure =  $\text{HBiO}_3$  darstellt. Durch Auswaschen mit Wasser, um das überschüssige Kalium zu entfernen und darauf folgende vorsichtige Behandlung des roten Produktes mit verdünnter Salpetersäure, um das bei der Reaktion unveränderte Wismutoxyd =  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  aufzulösen und zu beseitigen, erhält man das reine Wismutsäurehydrat oder die Wismutsäure =  $\text{HBiO}_3$ , welche ein rotes Pulver darstellt. Beim Kochen mit Kalilauge entstehen daraus lösliches neutrales Salz =  $\text{KBiO}_3$  und unlösliches saures Salz =  $\text{KHBi}_2\text{O}_6$ .

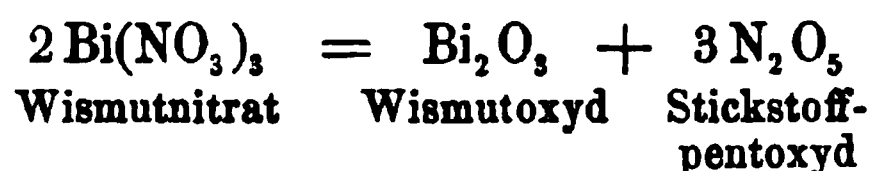
**Erkl. 1751.** Nach neueren Untersuchungen soll die sogenannte Metawismutsäure, für welche man bis dahin die Formel:  $\text{H}_3\text{Bi}_2\text{O}_7$  annahm, und welche der Pyrophosphorsäure ( $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ), Pyroarsensäure ( $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$ ) bzw. Pyroantimonsäure ( $\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$ ) entspräche, nicht existieren.

- 1). Wismutoxyd =  $\text{Bi}_2\text{O}_3$
- 2). Wismuthydroxyd =  $\text{Bi}(\text{OH})_3$
- 3). Wismutpentoxyd =  $\text{Bi}_2\text{O}_5$
- 4). Wismutchlorür =  $\text{BiCl}_3$
- 5). Wismutnitrat =  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$
- 6). Wismutsulfat =  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$

1). Das Wismutoxyd =  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  entsteht beim Glühen von Wismut an der Luft entsprechend der Gleichung:

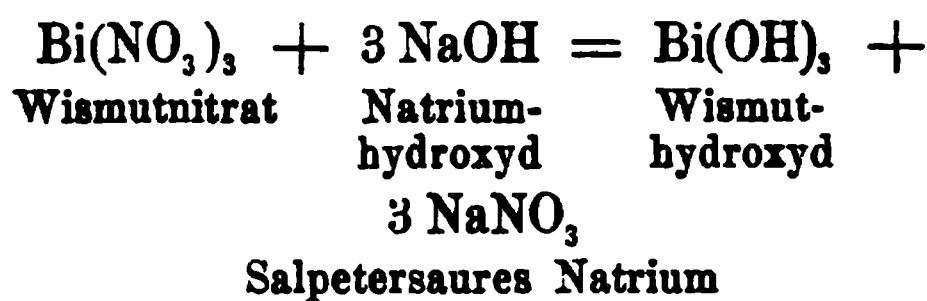


und beim Erhitzen von salpetersaurem Wismut entsprechend der Gleichung:

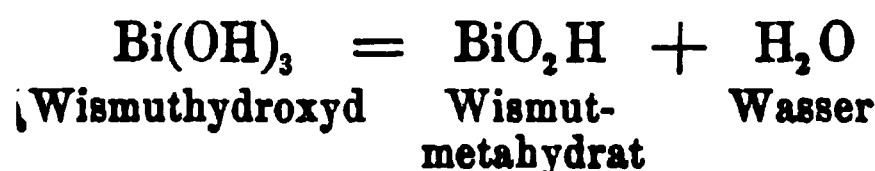


Dasselbe bildet ein hellgelbes Pulver oder, wenn bei seiner Darstellung eine zu hohe Temperatur angewandt wurde, so dass Schmelzen des Oxyds eintrat, eine braune, beim Erkalten gleichfalls gelbe kristallinische Masse. In Wasser und Alkalien ist dasselbe unlöslich. Von Säuren wird es gelöst<sup>1)</sup>, wobei die entsprechenden Salze entstehen.

2). Das Wismuthydroxyd =  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  wird am einfachsten auf Zusatz von kalter Natron- oder Kalilauge zu den in Wasser löslichen Wismutsalzen z. B. Wismutnitrat gewonnen:



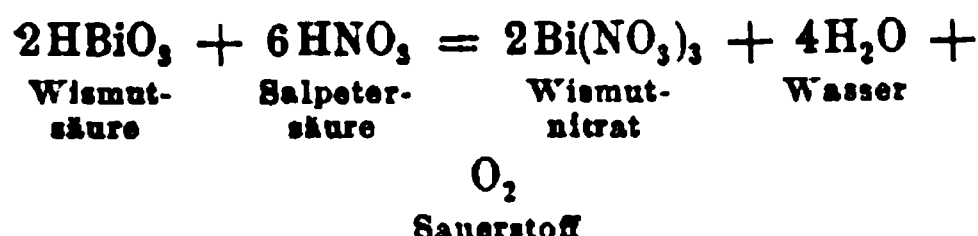
Dasselbe ist nur wenig beständig und verwandelt sich schnell unter Wasserverlust in sog. Wismutmetahydrat<sup>2)</sup> =  $\text{BiO}_2\text{H}$  gemäss der Gleichung:



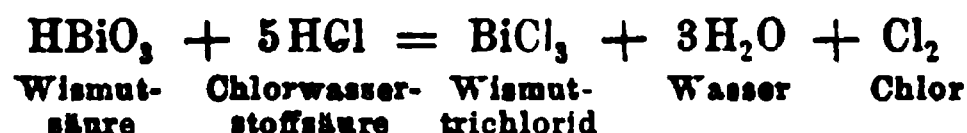
Das Metahydrat besitzt weisse Farbe und geht beim Erhitzen in gelbes Oxyd über:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1748.  
<sup>2)</sup> „ „ 1749.

**Erkl. 1752.** Die Wismutsäure =  $\text{HBiO}_3$  verhält sich wie ein Hyperoxyd; so giebt sie ihren Sauerstoff leicht an oxydierbare Körper z. B. Schwefligsäure ab, liefert mit sauerstoffhaltigen Säuren z. B. Salpetersäure entsprechend der Gleichung:



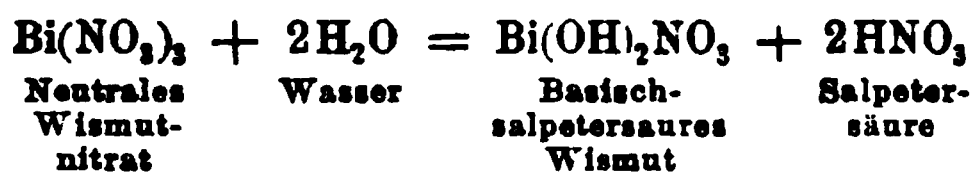
(neben neutralem Wismutnitrat) Sauerstoff und zersetzt sich mit Salzsäure unter Freiwerden von Chlor gemäss der Gleichung:



**Erkl. 1753.** Die neutralen Wismutsalze sind nur bei Anwesenheit freier Säure in Wasser ohne Zersetzung löslich.

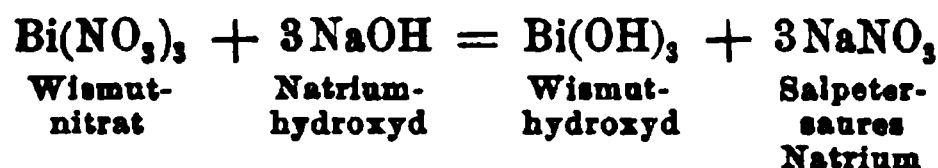
Für die Lösungen der Wismutsalze sind folgende allgemeinen Reaktionen charakteristisch. In einer durch Auflösen von metallischem Wismut in heisser, mässig konzentrierter Salpetersäure dargestellten (freie Salpetersäure enthaltenden) Lösung von Wismutnitrat =  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  entsteht

a). auf Zusatz von Wasser zunächst Trübung, dann Abscheidung von basischem Salz, indem an letzter Stelle gemäss der Gleichung:

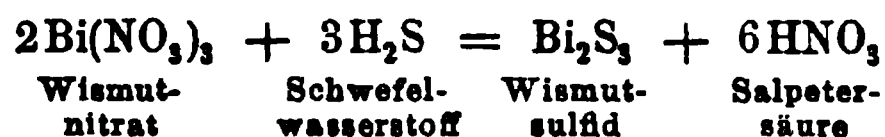


in Wasser unlösliches basisches Wismutnitrat gebildet wird.

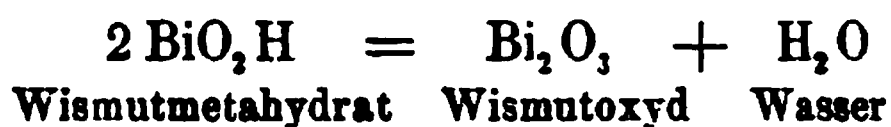
b). beim Vermischen mit Natronlauge, Kalilauge oder Salmiakgeist ein weisser Niederschlag von Wismuthydroxyd entsprechend der Gleichung:



c). beim Einleiten von Schwefelwasserstoff eine Fällung von braunschwarzem Schwefelwismut gemäss der Gleichung:



**Erkl. 1754.** Auch ein Wismutchlorür =  $\text{Bi}_2\text{Cl}_4$  ist beschrieben. Von Bromverbindungen sind das Wismutbromür =  $\text{Bi}_2\text{Br}_4$  und Wismuttribromid =  $\text{BiBr}_3$ , von Jodverbindungen das Wismuttrijodid dargestellt. Das Wismuttrifluorid =  $\text{BiF}_3$  ist ebenfalls bekannt.



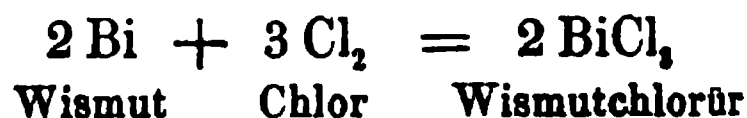
3). Das Wismutpentoxyd =  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  bildet sich beim Erhitzen von Wismutsäurehydrat<sup>1)</sup> =  $\text{HBiO}_3$  auf 120° im Sinne der Gleichung:



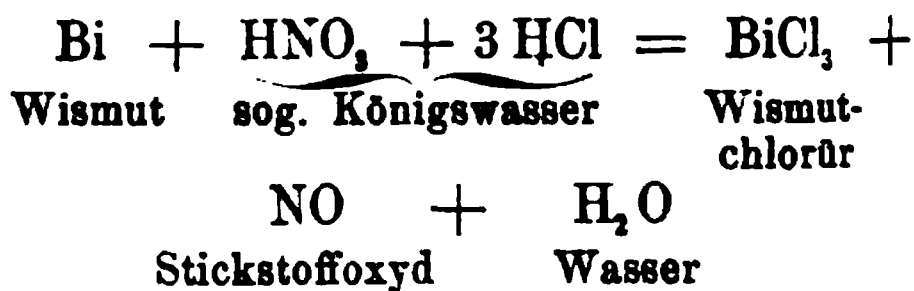
Dasselbe stellt ein braunes Pulver dar, welches beim Erhitzen unter Sauerstoffverlust zunächst in Wismuttetroxyd =  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  und schliesslich in Wismutoxyd =  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  übergeht:



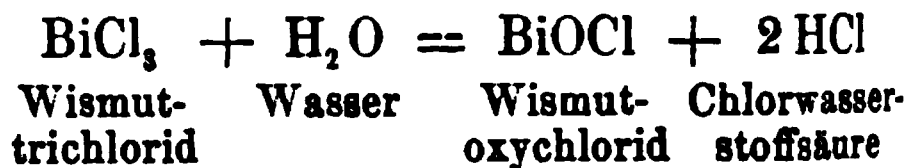
4). Das Wismutchlorid<sup>2)</sup> =  $\text{BiCl}_3$  wird durch Erhitzen von metallischem Wismut in einem Strome trockenen Chlors entsprechend der Gleichung:



oder durch Auflösen von Wismut in Königswasser gewonnen; im letzteren Falle verläuft die Umsetzung gemäss der Gleichung:



Nach der erstgenannten Methode dargestellt bildet es eine weisse, in Kristallen sublimierbare Masse, welche bei 220° schmilzt und gegen 435° siedet. An der Luft zerfliesst es und von Wasser wird es schnell zersetzt, indem entsprechend der Gleichung:



unlösliches Wismutoxychlorid<sup>3)</sup> sich abscheidet. Durch Auflösen von metalli-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1750, 1751 und 1752.

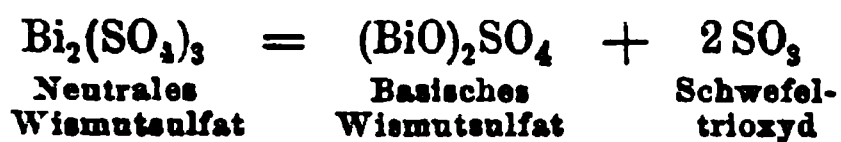
<sup>2)</sup> „ „ 1753 und 1754.

<sup>3)</sup> „ „ 1755.

**Erkl. 1755.** Die neutralen Salze des Wismuts sind durch ihre Fähigkeit ausgezeichnet, in sog. basische Salze überzugehen. Von dem neutralen Wismutnitrat leiten sich die beiden oben erwähnten Salze:  $\text{Bi}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Bi}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)$  ab. Ausser diesen hydroxylhaltigen basischen Salzen existieren auch hydroxylfreie. Dahin gehören das Wismutoxychlorid  $= \text{BiOCl}$  und das basische Wismutnitrat von der Formel  $\text{BiO}_2\text{NO}_3$ , welches man sich durch Austritt von 1 Molekul Stickstoffpentoxyd aus 1 Molekul neutralem Wismutnitrat entstanden denken kann:



Als weitere basische Salze sei das von dem neutralen Wismutsulfat  $= \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$  sich ableitende basische Sulfat  $= (\text{BiO})_2\text{SO}_4$  erwähnt, welches aus ersterem beim vorsichtigen Erhitzen bis zur Gelbfärbung gewonnen wird und im Sinne der folgenden Gleichung sich bildet:



Von den basischen Salzen besitzen besonders das Wismutoxychlorid  $= \text{BiOCl}$  und die basisch-salpetersauren Salze Wichtigkeit.

Ersteres, welches ein blendend weisses, aus kleinen Schuppen bestehendes Pulver darstellt, wurde früher unter den Bezeichnungen: Schminkweiss, Perlweiss, spanisches Weiss  $= \text{Blanc d'Espagne}$  u. s. w. vielfach als Schminke benutzt. Die basischen Wismutnitate:



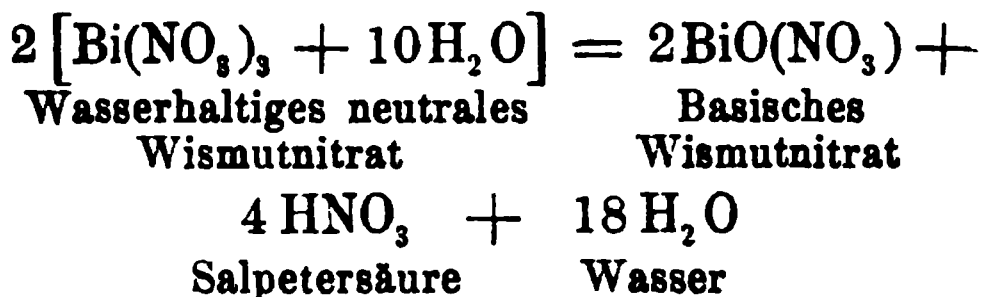
bilden den Hauptbestandteil des unter den Namen: Bismutum nitricum praecipitatum, Bismutum hydrico nitricum oder Magisterium bismuti officinellen Praeparates, welches als vorzüglichstes Medikament gegen Dysenterie und Cholera besonders in den heissen Gegenden hohe Bedeutung erlangt hat.

**Erkl. 1756.** Von vielen Chemikern wird das Wismut zu den Nichtmetallen gerechnet. Thatsächlich besitzt dieses Element grosse Aehnlichkeit mit den sogenannten Elementen der Stickstoffgruppe: Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon. Diese Verwandtschaft spricht sich in einer Reihe ganz analoger Verbindungen, welche die genannten fünf Elemente zu bilden vermögen, aus und kommt auch in dem periodischen System der Elemente, nach welchem Wismut mit den Elementen der Stickstoffgruppe in eine Reihe zu stehen kommt, zum Ausdruck. Da aber den metalloiden Charakter des Wismuts der metallische überwiegt und namentlich in der Eigenschaft des Wismuts, mit Wasserstoff keine dem Ammoniak, Phosphor-, Arsen- und Antimonwasserstoff analoge

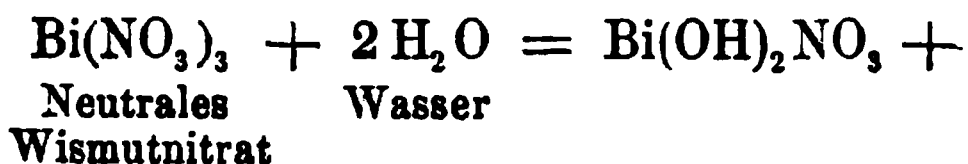
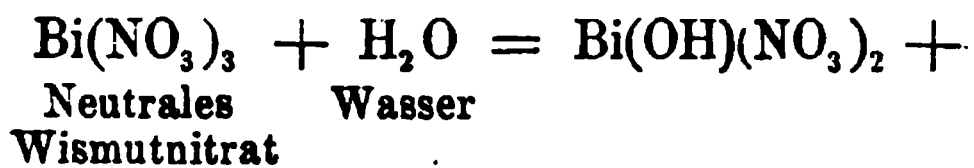
schem Wismut in Königswasser und Eindampfen der entstandenen Lösungen erhalten, scheidet es sich in zerfliesslichen wasserhaltigen Kristallen aus.

Mit den Chloriden der Alkalimetalle bildet es Doppelsalze.

5). Das **salpetersaure Wismut** oder Wismutnitrat  $= \text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  wird durch Auflösen von metallischem Wismut in Salpetersäure erhalten und scheidet sich aus der so entstandenen Lösung als wasserhaltiges Salz von der Formel:  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  in grossen Kristallen aus. Dasselbe schmeckt ätzend, schmilzt schon bei gelindem Erwärmen im Kristallwasser und zersetzt sich bereits gegen  $80^\circ$ , indem Salpetersäure und Wasser entweichen entsprechend der Gleichung:



In wenig Wasser löst sich das neutrale Nitrat klar auf, bei Gegenwart von überschüssigem Wasser erleidet dasselbe Zersetzung, indem unlösliche basische Salze entstehen, welche zunächst ein Trübwerden der Flüssigkeit bedingen und schliesslich sich als weisse käsige Niederschläge ausscheiden. Hierbei entstehen gemäss den Gleichungen:



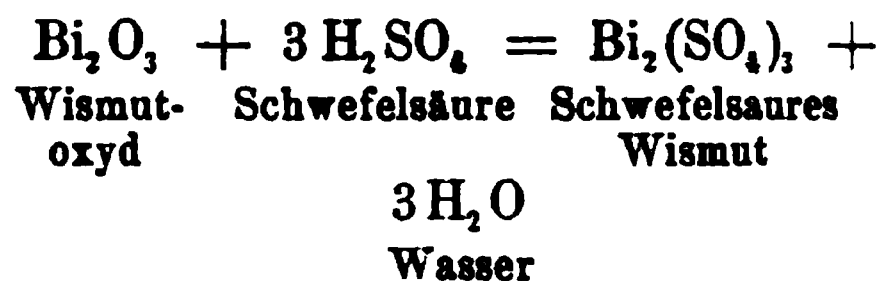
unter Bildung von Salpetersäure zwei basische Salze<sup>1)</sup>, die unter dem Namen: Magisterium bismuti in der Medicin Verwendung finden.

6). Das **schwefelsaure Wismut** oder Wismutsulfat  $= \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$  lässt sich am einfachsten durch Auflösen von Wis-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1755.

Wasserstoffverbindung zu bilden und in den basischen, nicht sauren Eigenschaften des Wismutoxyds =  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , dieser metallische Charakter ganz besonders scharf sich äusserst, so ist im vorliegenden Lehrbuch das Wismut bei den Metallen besprochen worden.

mutoxyd in mässig verdünnter Schwefelsäure gewinnen, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:



Beim Eindampfen der so gebildeten Lösung von neutralem Wismutsulfat kristallisiert letzteres wasserfrei in kleinen Nadeln aus, welche erst bei beginnender Rotglut sich zersetzen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1756.

## b.) Ueber die edlen Metalle.

**Frage 325.** Durch welche allgemeinen Eigenschaften sind die edlen Metalle ausgezeichnet?

**Antwort.** Von den sog. unedlen Metallen unterscheiden sich die edlen Metalle hauptsächlich durch ihre geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff, welche sich darin ausspricht, dass letztere selbst beim Glühen an der Luft sich entweder gar nicht oder nur wenig oxydieren. Auf Wasser wirken die edlen Metalle selbst bei höchster Temperatur und unter Mitwirkung von Säuren nicht ein.

## I. Ueber das Quecksilber.

Symbol = Hg. Atomgewicht = 200. Zweiwertig.

### Ueber das metallische Quecksilber im allgemeinen.

**Frage 326.** Auf welche Weise wird metallisches Quecksilber gewonnen?

**Erkl. 1757.** In der Natur findet sich das Quecksilber nicht sehr häufig. Gediagen wird es an vereinzelten Stellen meist in Quecksilbererzen eingesprengt oder neben diesen getroffen. Von den Erzen besitzt hauptsächlich der Zinnobler (HgS) Wichtigkeit, welcher fast das alleinige Material für die Darstellung des Quecksilbers liefert. Er kommt kristallisiert oder derb hauptsächlich bei Idria in Krain,

**Antwort.** Das Quecksilber wird fast ausschliesslich aus dem natürlich vorkommenden<sup>1)</sup> Zinnobler = Schwefelquecksilber (HgS) gewonnen<sup>2)</sup>, indem man denselben entweder in Flammenöfen röstet und die entsprechend der Gleichung:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1757.

<sup>2)</sup> „ die Erkl. 1758 und 1759.

bei Almadén in Spanien, in Kalifornien und an einigen anderen Orten vor. Von sonstigen Quecksilbererzen seien das Quecksilberhornerz ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) und das Selenquecksilber erwähnt.

**Erkl. 1758.** Die ersten Angaben über das Quecksilber finden sich bei Theophrast um 300 v. Chr. G., welcher es als flüssiges Silber bezeichnete und bereits eine Methode für die Abscheidung desselben aus Zinnober angegeben hat. Eine weitere Darstellung desselben aus Zinnober mittelst Eisens beschreibt Dioskorides, welcher es zuerst *υδραργυρος* nannte, aus welcher griechischen Bezeichnung die lateinische: Hydrargyrum später entstand.

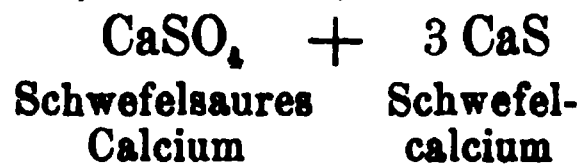
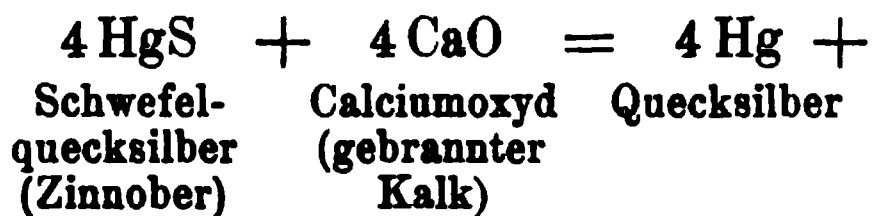
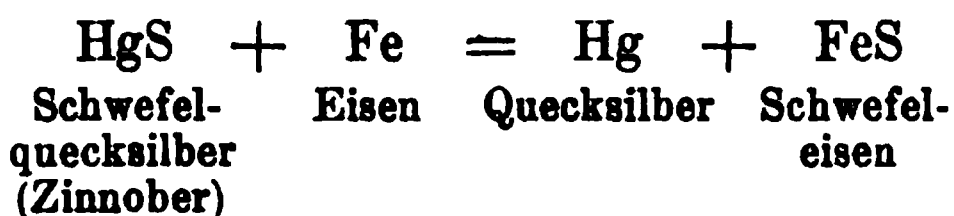
**Erkl. 1759.** Die metallurgische Gewinnung des metallischen Quecksilbers ist eine äusserst einfache. In Idria wendet man entweder sog. Röstöfen an und lässt die Quecksilberdämpfe in besonderen Condensationskammern sich verdichten oder Flammenöfen und leitet die Gase bzw. Dämpfe erst durch lange Röhren, dann in Condensationskammern, wo sich das Quecksilber verdichtet, und aus letzteren abermals durch lange Röhren in den Schornstein. In Almadén verwendet man zum Kondensieren des Quecksilberdampfes keine besonderen Kammern, sondern eine Reihe in einander befestigter aus Thon gearbeiteter Gefässe von birnenförmiger Gestalt.

**Erkl. 1760.** Die Isolierung des Quecksilbers aus dem Zinnober durch Erhitzen mit gebranntem Kalk wird hauptsächlich in der Rheinpfalz ausgeführt.

**Erkl. 1761.** Für die Reinigung des Quecksilbers von den beigemengten Metallen sind zahlreiche Vorschriften ausgegeben. Durch Destillation lassen sich die ersteren nicht vollständig entfernen. Zweckmässig verwendet man folgende Methode: Das zunächst von gröberen festen Bestandteilen durch Filtrieren durch durchlöchernte Filter gereinigte Quecksilber wird anhaltend mit wenig verdünnter Salpetersäure geschüttelt. Letztere oxidiert die beigemengten Metalle, führt sie in lösliche Verbindungen über, die schliesslich durch Waschen mit Wasser beseitigt werden. Hierauf trocknet man das Quecksilber, welches, auf diese Weise erhalten, fast absolut rein ist.



neben Schwefeldioxyd entweichenden Quecksilberdämpfe in besonderen Kondensationsräumen sich verdichten lässt oder, was weit vorteilhafter ist, indem man den natürlich vorkommenden Zinnober mit Eisenabfällen bzw. gebranntem Kalk mengt und in eisernen mit abgekühlten Vorlagen versehenen Retorten erhitzt. Bei Verwendung von metallischem Eisen oder gebranntem Kalk<sup>1)</sup> wird aus dem Erz das Quecksilber entsprechend den folgenden Gleichungen abgeschieden:



Das in Freiheit gesetzte Quecksilber verdampft und wird in den gekühlten Vorlagen kondensiert.

Das auf diese Weise gewonnene Quecksilber kommt direkt in den Handel, obgleich es nicht völlig rein ist, sondern andere Metalle in Spuren beigemengt enthält wie Blei, Wismuth, Silber, Kupfer u. s. w.; um letztere zu entfernen, muss man das im Handel befindliche, gewöhnlich in eisernen Flaschen versandte Quecksilber noch einem besondern Reinigungsprozesse unterwerfen<sup>2)</sup>.

Absolut reines Quecksilber wird am zweckmässigsten aus solchen Quecksilberverbindungen dargestellt, welche sich auf möglichst einfachem Wege rein darstellen lassen.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1760.

<sup>2)</sup> „ „ 1761.

**Frage 327.** Welche Eigenschaften besitzt das Quecksilber im metallischen Zustande?

**Antwort.** Das Quecksilber ist das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüs-







**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

**Bemerkt sei hier nur:**

- 1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.**
- 2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.**
- 3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.**
- 4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem Abonnementspreise von 25 Pfg. pro Heft**
- 5). Die Reihenfolge der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.**
- 6). Das Werk enthält Alles, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.**
- 7). Das Werk ist ein praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch für Lehrer und Examinatoren, das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch für Fachleute und Techniker jeder Art.**
- 8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.**

---

 **Das vollständige**

## **Inhaltsverzeichnis**

**der bis jetzt erschienenen Hefte**

**kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.**

---

**Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.**



1136. Heft.

Preis  
des Heftes  
**25 Pf.**

**Chemie**  
und chemische Technologie.  
Zweiter Band.  
Forts. v. Heft 1125. — Seite 529—544.  
Mit 1 Figur.



# Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —  
mit  
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten  
erläutert durch  
**viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,**  
aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für  
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.  
zum einzig richtigen und erfolgreichen  
Studium, zur Forthilfe bei Schularbeiten und zur rationeller Verwertung  
der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von  
**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse  
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

## **Chemie und chem. Technologie** Zweiter Band.

Nach dem System Kleyer bearbeitet  
von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Forts. v. Heft 1125. — Seite 529—544. Mit 1 Figur.

**Inhalt:**  
Ueber die Verbindungen des Quecksilbers. — Ueber das Silber.

Stuttgart 1892.  
Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann  
durch jede Buchhandlung bezogen werden.

**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

# PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25  $\mathfrak{S}$  pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Theile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Theils der mathematischen Disciplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit übrig bleibt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehalten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapital lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

**Stuttgart.**

**Die Verlagshandlung.**

**Erkl. 1766.** Ueber die Amalgame vgl. Antw. auf Frage 10 und Frage 90.

**Erkl. 1767.** In physikalischer Hinsicht ist vor allem die Eigenschaft des metallischen Quecksilbers von Wichtigkeit, dass es sich bei einer zwischen 0 und 100° liegenden Temperatur gleichmässig ausdehnt, worauf seine Verwendung zum Füllen der Thermometerröhren beruht.

aufzulösen, indem sog. Amalgame<sup>1)</sup> entstehen. Das Quecksilber besitzt besonders in dampfförmigem Zustande äusserst giftige Eigenschaften<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1766.

<sup>2)</sup> „ „ 1767.

**Frage 328.** Was ist über die Verwendung des metallischen Quecksilbers anzuführen?

**Erkl. 1768.** Von Verbindungen, welche direkt aus Quecksilber oder mittels desselben dargestellt werden, seien die für die Medizin wichtigen Quecksilbersalze: Quecksilberchlorür =  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , Quecksilberchlorid =  $\text{HgCl}_2$ , Quecksilberjodür =  $\text{Hg}_2\text{J}_2$ , Quecksilberoxydulnitrat =  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  erwähnt.

**Erkl. 1769.** Ueber die Verwendung des Quecksilbers in dem sogenannten Amalgamationsverfahren, namentlich bei der Silbergewinnung sei erwähnt, dass das aus den Erzen auf mehr oder weniger komplizierte Weise abgeschiedene Silber, um es von den Beimengungen zu trennen, in Quecksilber aufgelöst und das flüssige Silberamalgam schliesslich geglüht wird, wobei das Quecksilber überdestilliert, während reines Silber zurückbleibt.

**Erkl. 1770.** Bei der Feuerversilberung wird auf die Oberfläche der zu versilbernden Gegenstände aus Neusilber, Argentan, Tombak u. s. w. flüssiges Silberamalgam aufgebürstet und die so präparierten Massen werden schliesslich in besonderen Oefen erhitzt. Nachdem das Quecksilber verdampft ist, poliert man den aus Silber bestehenden Ueberzug in bekannter Weise.

**Erkl. 1771.** Ueber die Anwendung des metallischen Quecksilbers in der Herstellung von Thermometern, Barometern etc. vgl. Erkl. 1767.

**Antwort.** Das metallische Quecksilber findet eine äusserst vielseitige Verwendung. Unter anderem dient es:

1). zur Darstellung verschiedener Quecksilberpräparate<sup>1)</sup>,

2). als Lösungsmittel<sup>2)</sup> bei der Gold- und Silbergewinnung (nach dem sog. Amalgamierverfahren),

3). in der sog. Feuerversilberung- und -vergoldung als Lösungsmittel<sup>3)</sup> für Silber und Gold,

4). zur Anfertigung von Thermometern<sup>4)</sup>, Barometern, Manometern u. s. w.,

5). bei wissenschaftlichen Untersuchungen (besonders in der Gasanalyse) als Absperrflüssigkeit für Gase u. s. w.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1768.

<sup>2)</sup> „ „ 1769.

<sup>3)</sup> „ „ 1770.

<sup>4)</sup> „ „ 1771.

## 131). Ueber die Verbindungen des Quecksilbers.

**Frage 329.** Was ist im allgemeinen über die Quecksilberverbindungen zu bemerken?

**Erkl. 1772.** Das Quecksilber zeigt in überraschender Weise eine grosse Verwandtschaft

Steffen, Chemie. II.

**Antwort.** Das Quecksilber<sup>1)</sup> vermag zwei Reihen von Verbindungen zu bilden:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1772.

mit dem Zink und Cadmium. Diese drei Elemente besitzen die Eigenschaft sehr leicht flüchtig zu sein; das Quecksilber bildet eine Reihe von Verbindungen, welche der allgemeinen Formel  $HgX_2$  entsprechen und denjenigen des Zinks und Cadmiums äusserst ähnlich sind. So ist z. B. das Quecksilberoxydsulfat im Stande, mit Alkalisulfaten Doppelsalze zu bilden, welche mit den Doppelsulfaten des Zinks und Cadmiums isomorph sind. Indessen unterscheidet die Eigenschaft des Quecksilbers, sog. Mercur- oder Quecksilberoxydulverbindungen der allgemeinen Formel:  $Hg_2X_2$  zu bilden, dieses Element wieder in scharfer Weise von den beiden Elementen: Zink und Cadmium und bringt dasselbe in nächste Beziehung zu dem Kupfer und Silber, welche gleichfalls Oxydulverbindungen von der Formel:  $M_2X_2$  zu bilden vermögen.

1). Quecksilberoxydul- oder Mercurverbindungen,

2). Quecksilberoxyd- oder Mercurverbindungen.

Erstere besitzen die allgemeine Formel:  $Hg_2X_2$  und gleiche Eigenschaften wie die Kupferoxydul- und Silberverbindungen, letztere, welche der allgemeinen Formel:  $HgX_2$  entsprechen, sind den Verbindungen des Zinks und Cadmiums ähnlich.

Durch Oxydation lassen sich die Quecksilberoxydulverbindungen in die Oxyverbindungen leicht überführen und umgekehrt diese durch Reduktion in jene verwandeln.

**Frage 330.** Was ist über die wichtigeren Quecksilberverbindungen hinsichtlich ihrer Darstellung, ihres chemischen Verhaltens und ihrer Verwertung anzuführen?

**Erkl. 1773.** In seinen Oxydulverbindungen ist das Quecksilber dem Kupfer und Silber sehr ähnlich, während die Oxydverbindungen völlig denjenigen des Zinks und Cadmiums gleichen.

**Erkl. 1774.** Das Quecksilberbromür =  $Hg_2Br_2$ , welches gleichfalls eingehender untersucht ist, verhält sich in seinen chemischen Eigenschaften dem Chlorür ganz analog. Auch das Quecksilberfluorür =  $Hg_2F_2$  und verschiedene Quecksilbersalze sauerstoffhaltiger Halogensäuren sind dargestellt worden.

**Erkl. 1775.** Von Mercuri- oder Quecksilberoxydverbindungen seien noch das Quecksilberbromid =  $HgBr_2$  und das Quecksilberfluorid =  $HgF_2$  erwähnt, welche dem Chloride, bezw. Jodide ähnlich sind. Quecksilberoxydsalze sauerstoffhaltiger Chlorsäuren sind gleichfalls bekannt.

**Erkl. 1776.** Das Quecksilberoxydul =  $Hg_2O$  kann auch gewonnen werden, wenn man eine schwach salpetersaure Lösung von Quecksilberoxydulnitrat =  $Hg_2(NO_3)_2$  in der Kälte unter Umrühren mit verdünnter Kalilauge vermischt. Hierbei entsteht das Oxydul im Sinne der Gleichung:

**Antwort.** Wichtigkeit besitzen die folgenden Verbindungen des Quecksilbers:

a). Quecksilberoxydulverbindungen<sup>1)</sup>:

- 1). Quecksilberoxydul =  $Hg_2O$ ,
- 2). Quecksilberchlorür =  $Hg_2Cl_2$ ,
- 3). Quecksilberjodür =  $Hg_2J_2$ ,
- 4). Quecksilberoxydul-  
nitrat =  $Hg_2(NO_3)_2$ ,
- 5). Quecksilberoxydul-  
sulfat =  $Hg_2SO_4$ .

b). Quecksilberoxydverbindungen:

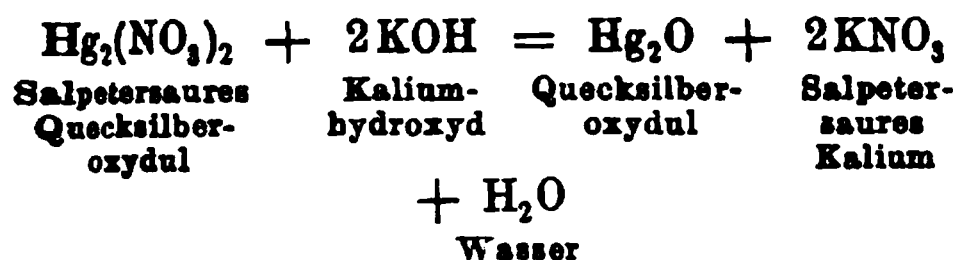
- 6). Quecksilberoxyd =  $HgO$
- 7). Quecksilberchlorid =  $HgCl_2$
- 8). Quecksilberjodid =  $HgJ_2$
- 9). Quecksilberoxyd-  
nitrat =  $Hg(NO_3)_2$
- 10). Quecksilberoxyd-  
sulfat =  $HgSO_4$ .

1). Das Quecksilberoxydul oder Mercuroxyd =  $Hg_2O$  entsteht<sup>2)</sup> allgemein durch Zersetzung der Quecksilberoxydulsalze mittelst Kali- oder Natronlauge und wird am einfachsten gewonnen, wenn man Quecksilberchlorür mit Wasser anreibt und zu der Mischung rasch Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion hinzusetzt. Seine Bildung erfolgt hierbei im Sinne der Gleichung:

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1773, 1774 und 1775.

<sup>2)</sup> „ Erkl. 1776.





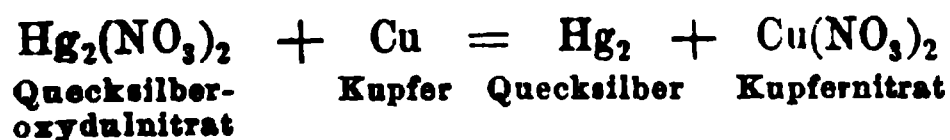
Das auf diese Weise gewonnene Quecksilberoxydul wird in den Apotheken als sogenanntes Hydrargyrum oxydulatum nigrum purum d. h. reines schwarzes Quecksilberoxydul vielfach dargestellt. Das durch Verreiben von Quecksilberchlorür mit Kalilauge dargestellte Oxydul führt in der Pharmacie den Namen Mercurius cinereus oder schwarzer Merkur. Ueber die alte Bezeichnung: Mercurius für Quecksilber vgl. Erkl. 62 Bd. I. Im Englischen und Französischen ist dieser Name beibehalten, so heisst das Quecksilber bei den Engländern mercury, bei den Franzosen mercure.

**Erkl. 1777.** Von dem Quecksilberoxydul leiten sich die Quecksilberoxydul- oder Mercurosalze ab. Dieselben besitzen wie die Oxydsalze die Eigenschaft, von Wasser äusserst leicht in basische Salze und freie Säure zerlegt zu werden, weshalb sie, soweit sie überhaupt löslich sind, in reiner wässriger Lösung nicht existenzfähig sind, sondern nur bei Gegenwart freier Säure in wässriger Lösung beständig sind.

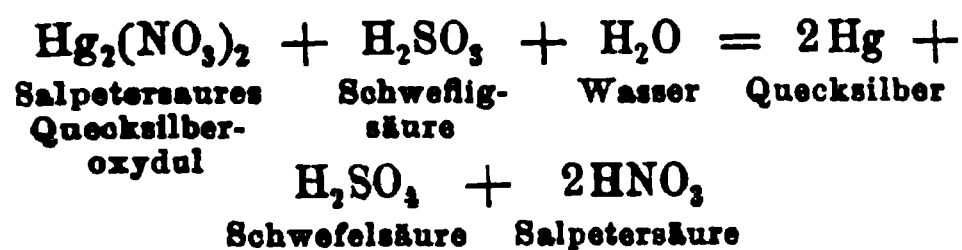
Für die Mercuro- oder Quecksilberoxydulsalze gelten folgende allgemeinen Reaktionen, wobei als Beispiel die wässrige mit überschüssigem Quecksilber versetzte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul  $= \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  genommen sei:

Aus der Lösung von Quecksilberoxydulnitrat  $= \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  fällt

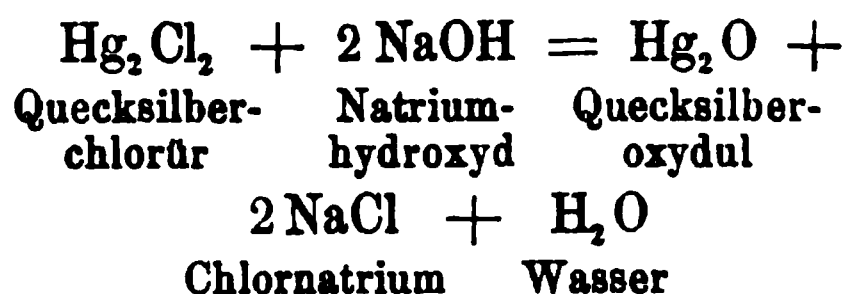
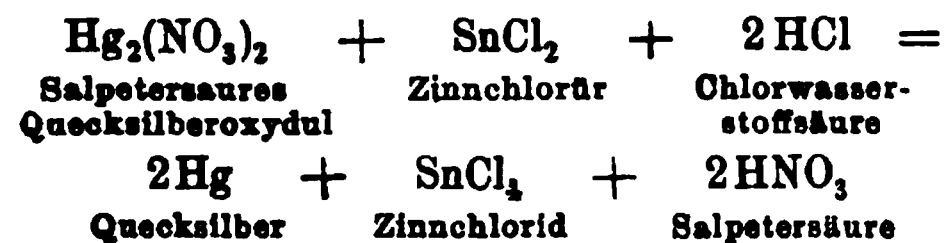
1). metallisches Kupfer, z. B. ein hineingehängter Kupferstreifen, das gesamte Quecksilber, welches sich als grauer Ueberzug auf dem Kupfer niederschlägt und entsprechend der folgenden Gleichung entsteht:



2). eine wässrige Lösung von Schwefelsäure graues, pulverförmiges, metallisches, Quecksilber gemäss der Gleichung:



3). eine Auflösung von Zinnchlorür in Salzsäure ebenfalls metallisches Quecksilber, das sich im Sinne der Gleichung bildet:



Das auf diese Weise erhaltene Oxydul wird mit Wasser ausgewaschen, um das im Ueberschuss angewandte Natron und das bei der Reaktion gebildete Chlornatrium zu entfernen, und schliesslich im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Dasselbe<sup>1)</sup> stellt ein sammetschwarzes Pulver dar, welches am Licht bereits Zersetzung erleidet und auch schon bei geringer Temperaturerhöhung in Quecksilberoxyd  $= \text{HgO}$  und Sauerstoff zerfällt. Bei stärkerem Erhitzen verwandelt es sich unter Abgabe seines gesamten Sauerstoffs in metallisches Quecksilber. Von den Säuren wird es in die unlöslichen oder schwerlöslichen Mercurosalze verwandelt.

In der Medizin findet das Oxydul Anwendung.

2). Das Quecksilberchlorür oder Mercurochlorid<sup>1)</sup>  $= \text{Hg}_2\text{Cl}_2$  wird am einfachsten durch Mischen von 3 Teilen metallischem Quecksilber mit 4 Teilen Quecksilberchlorid und Sublimation des erhaltenen Gemenges dargestellt. Das nach der Gleichung:



Mercurichlorid Quecksilber Mercurochlorid

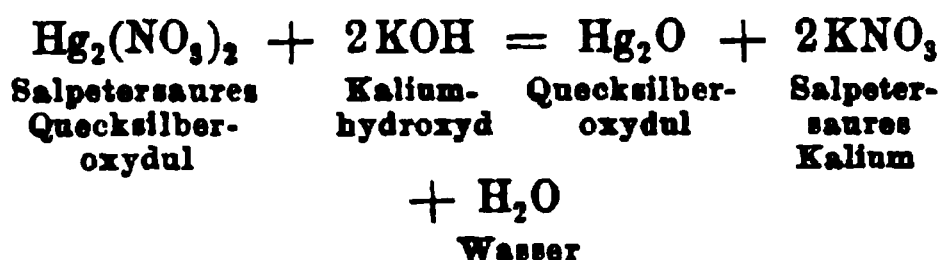
entstandene Chlorür scheidet sich an den oberen kälteren Teilen des zur Sublimation benutzten Gefässes als eine gelblichweisse strahlig kristallinische, aus quadratischen Prismen bestehende Masse ab, deren spezifisches Gewicht 7,2 beträgt.

In Wasser und Alkohol ist es unlöslich, von verdünnten Säuren wird es in der Kälte nicht verändert. Beim Kochen mit Salzsäure zersetzt es sich in Chlorid unter Abscheidung von metallischem Quecksilber entsprechend der Gleichung:

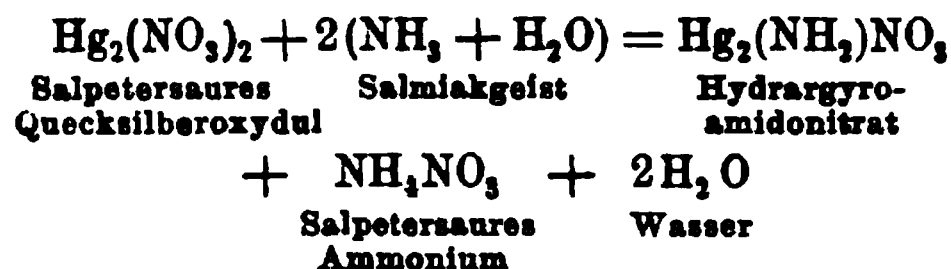


<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1777.

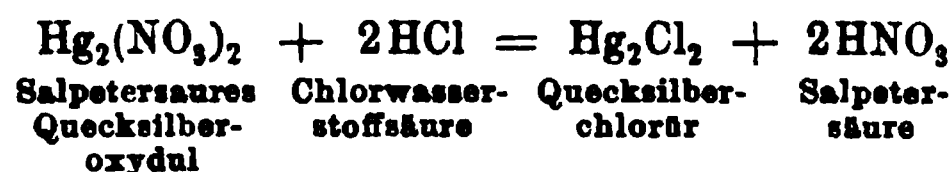
4). Natron- oder Kalilauge schwarzes Quecksilberoxydul:



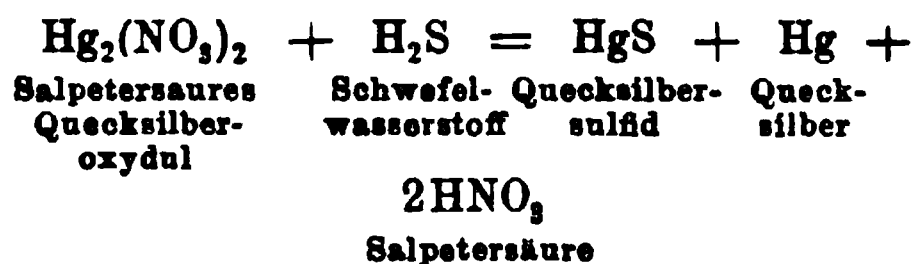
5). Salmiakgeist schwarzes Hydrargyroamidonitrat entsprechend der Gleichung:



6). Salzsäure oder in Wasser lösliche Chloride unlösliches weisses Quecksilberchlorür gemäss der Gleichung:



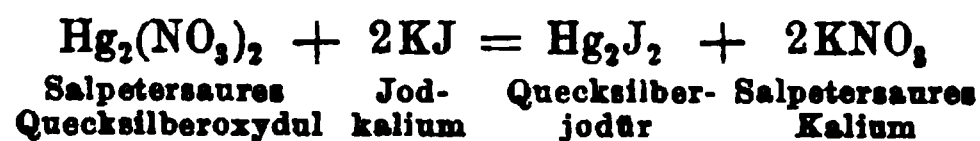
7). Schwefelwasserstoff einen schwarzen aus Quecksilbersulfid und Quecksilbermetall bestehenden Niederschlag:



**Erkl. 1778.** Das Quecksilberchlorür =  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  führt unter anderem noch folgende Bezeichnungen: Calomel, Quecksilberprotochlorid, im Englischen Mild muriate of mercury, Subchloride of mercury oder Calomel, im Französischen Mercure doux oder Protochlorure de mercure.

Dasselbe findet in der Medizin vielfache Anwendung und wirkt wegen seiner Unlöslichkeit nicht so heftig wie das Chlorid =  $\text{HgCl}_2$ .

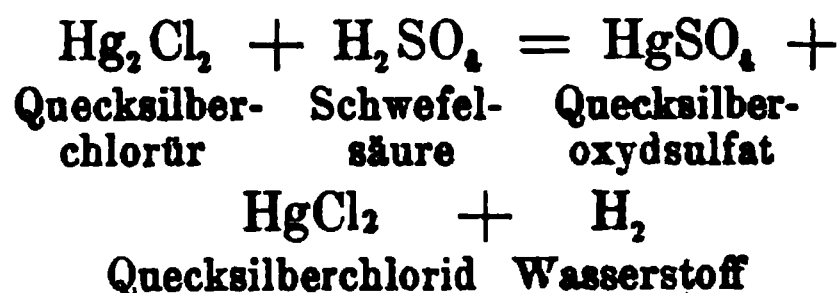
**Erkl. 1779.** Quecksilberjodür lässt sich auch durch Vermischen einer schwach salpetersauren Quecksilberoxydulnitratlösung mit einer Jodkaliumlösung darstellen, wobei es im Sinne der folgenden Gleichung entsteht:



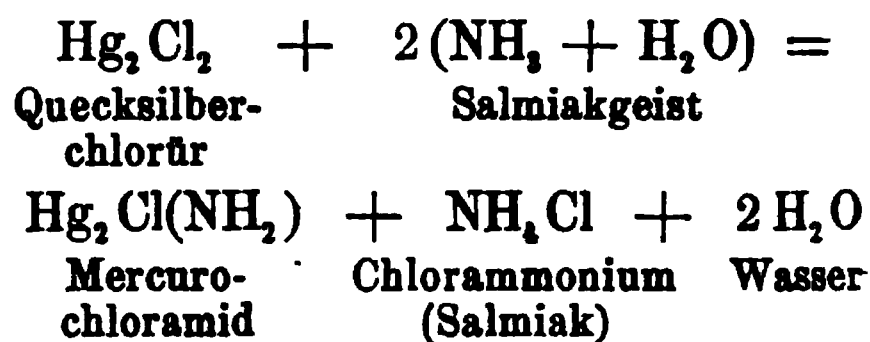
Da bei dieser Reaktion stets etwas Jodid entsteht, so ist es zweckmässig, den abfiltrierten Niederschlag mit Weingeist auszuwaschen, weil dieser das Quecksilberjodid leicht auflöst, während Quecksilberjodür in Alkohol völlig unlöslich ist.

**Erkl. 1780.** Das Quecksilberjodür =  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  trägt in den Apotheken die lateinische Bezeichnung: Hydrargyrum jodatum flavum d. i. gelbes

Von konzentrierter heisser Schwefelsäure wird es zerlegt, indem sich Quecksilberoxydsulfat und Quecksilberchlorid bilden:



In analoger Weise verwandelt es sich in Gegenwart von Salpetersäure in Mercurinitrat =  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  und Quecksilberchlorid. Von Chlor wird es in Chlorid =  $\text{HgCl}_2$  verwandelt und auch Brom, sowie Jod vereinigen sich mit dem Chlorür. Am Licht zersetzt es sich allmählig unter Abscheidung von Quecksilber. Beim Erhitzen sublimiert es ohne zu schmelzen. Eigentümlich ist sein Verhalten gegen Ammoniak; wird es mit Salmiakgeist übergossen, so färbt es sich schwarz, indem entsprechend der Gleichung:



schwarzes Mercurochloramid entsteht.

Das Quecksilberchlorür ist eins der wichtigsten Heilmittel<sup>1)</sup>.

3). Das Quecksilberjodür oder Mercurojodid =  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  wird durch Verreiben von Quecksilber mit der erforderlichen Menge Jod zweckmässig unter Weingeist erhalten<sup>2)</sup>.

Dasselbe<sup>3)</sup> bildet gelbe tetragonale Kristalle oder ein grüngefärbtes Pulver, welches in Wasser und Alkohol unlöslich ist. Am Licht zersetzt es sich rasch, indem unter Abscheidung von Quecksilber Quecksilberjodid entsteht. Beim langsamen Erhitzen sublimiert es (gegen 190°) unzersetzt, während es bei raschem Erhitzen unter Abscheidung von Quecksilber teilweise Zersetzung erleidet.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1778.

<sup>2)</sup> „ „ 1779.

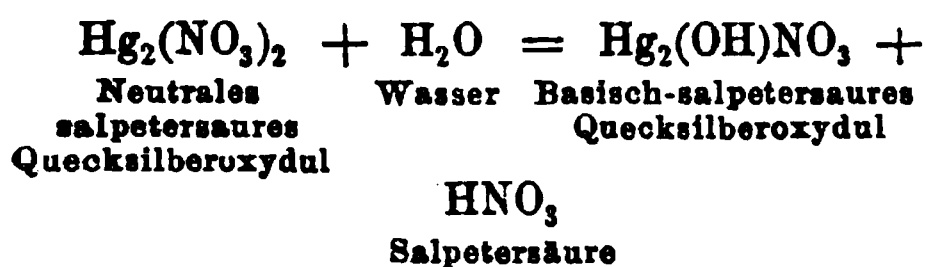
<sup>3)</sup> „ „ 1780.

Jodquecksilber im Gegensatz zum Hydrargyrum bijodatum rubrum d. i. rotes Quecksilberjodid =  $\text{HgJ}_2$ .

**Erkl. 1781.** Auch eine Doppelverbindung von Quecksilberjodür mit Quecksilberjodid =  $\text{Hg}_2\text{J}_2 + 2\text{HgJ}_2$  ist bekannt. Dieselbe entsteht, wenn man das aus einer salpetersauren Lösung von Quecksilberoxydulnitrat gefällte Quecksilberjodür längere Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung lässt.

**Erkl. 1782.** Eine sehr gute Vorschrift zur Darstellung des Mercuronitrats =  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  ist von Mohr angegeben. Nach derselben wird Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,2 mit überschüssigem Quecksilber in der Kälte stehen gelassen. Nach einiger Zeit kristallisiert das neutrale wasserhaltige Salz von der Formel:  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  aus; sobald die Abscheidung beendet ist, erwärmt man, bis sich die Kristalle wieder gelöst haben, filtriert und lässt das Filtrat langsam erkalten. Das neutrale Salz von obiger Zusammensetzung scheidet sich in monoklinen Tafeln aus und ist vollständig frei von basischem Salz, das bei anderen Darstellungsmethoden stets nebenher entsteht.

**Erkl. 1783.** Die Zersetzung des neutralen salpetersauren Quecksilberoxyduls in basisches Salz bei Gegenwart von viel Wasser erfolgt im Sinne der Gleichung:



**Erkl. 1784.** Ausser dem basischen Mercuronitrat von der Zusammensetzung =  $\text{Hg}_2(\text{OH})\text{NO}_3$  sind auch noch andere basischsalpetersaure Quecksilberoxydulsalze bekannt, welche als Gemenge des neutralen Salzes mit obigem basischen Salze zu betrachten sind wie z. B.  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{Hg}_2(\text{OH})\text{NO}_3$ ,  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Hg}_2(\text{OH})\text{NO}_3$  und  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 4\text{Hg}_2(\text{OH})\text{NO}_3$ . Dieselben entstehen, wenn das neutrale Salz in wenig Wasser gelöst und die so erhaltene Lösung zum Sieden erhitzt wird, oder wenn die bei der Darstellung des neutralen Mercuronitrats gewonnenen Mutterlaugen mit metallischem Quecksilber erhitzt werden.

**Erkl. 1785.** Das Quecksilberoxydulnitrat vermag eine Reihe wohlcharakterisierter Doppelsalze zu bilden namentlich mit Ammoniumnitrat, Baryumnitrat, Strontiumnitrat und Bleinitrat.

Auch das Jodür wird in der Medizin vielfach verwandt<sup>1)</sup>.

4). Das Quecksilberoxydulnitrat oder Mercuronitrat =  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  wird durch Einwirkung von nicht zu starker kalter Salpetersäure auf Quecksilber im Ueberschuss erhalten<sup>2)</sup> und scheidet sich aus der vom überschüssigen Quecksilber abgegossenen oder abfiltrierten Lösung in grossen monoklinen farblosen Tafeln von der Zusammensetzung =  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  aus. In wenig Wasser löst sich das neutrale Salz glatt auf, während es in überschüssigem Wasser Zersetzung erleidet<sup>3)</sup>, indem sich unlösliches basisches Quecksilberoxydulnitrat bildet. Ausser letzterem basischen Oxydulnitrat, welches die Zusammensetzung  $\text{Hg}_2(\text{OH})\text{NO}_3$  besitzt, sind noch verschiedene basische Quecksilberoxydulnitate bekannt<sup>4)</sup>.

Das neutrale Quecksilberoxydulnitrat wird in den Apotheken als Material für die Bereitung anderer Quecksilberpräparate vielfach benutzt<sup>5)</sup>.

5). Das schwefelsaure Quecksilberoxydul oder Mercurosulfat =  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  lässt sich durch Erwärmen gleicher Mengen von konzentrierter Schwefelsäure und metallischem Quecksilber, bis letzteres verschwunden ist, gewinnen<sup>6)</sup> und hinterbleibt hierbei als ein weisses Kristallmehl. Auf Zusatz von Schwefelsäure zu einer schwach salpetersauren Lösung von Quecksilberoxydulnitrat scheidet es sich in kleinen Prismen ab.

Dasselbe ist in Wasser schwer löslich, schmilzt beim Erhitzen zu einer braunen, nach dem Erkalten weissen kristallinen Masse und sublimiert bei höherer Temperatur fast unzersetzt. Am Licht färbt es sich allmählig grau.

6). Das Quecksilberoxyd oder Mercurioxyd =  $\text{HgO}$  entsteht<sup>7)</sup> bei anhaltendem Erhitzen von metallischem Queck-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1781.

<sup>2)</sup> „ „ 1782.

<sup>3)</sup> „ „ 1783.

<sup>4)</sup> „ „ 1784.

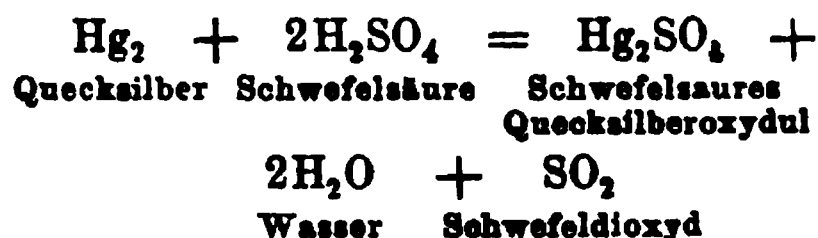
<sup>5)</sup> „ die Erkl. 1785 und 1786.

<sup>6)</sup> „ „ 1787.

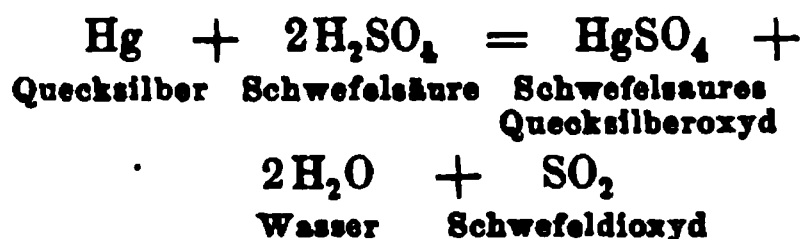
<sup>7)</sup> „ „ 1788.

**Erkl. 1786.** In den Apotheken führt das Quecksilberoxydulnitrat den Namen: Mercurius nitrosus frigide paratus d. h. in der Kälte dargestelltes salpetersaures Quecksilberoxydul. Dasselbe dient entweder zur Herstellung anderer Quecksilberpräparate oder zur Bereitung des in der Medizin häufig benutzten sog. liquor Hydrargyri nitrici oxydulati d. h. Lösung von Quecksilberoxydulnitrat. Dieselbe wird durch Auflösen des neutralen Salzes in wenig Wasser unter Zusatz von Salpetersäure gewonnen.

**Erkl. 1787.** Die Bildung des Mercurosulfats =  $\text{Hg}_2(\text{SO}_4)_2$  beim Behandeln von metallischem Quecksilber mit konzentrierter Schwefelsäure erfolgt im Sinne der Gleichung:

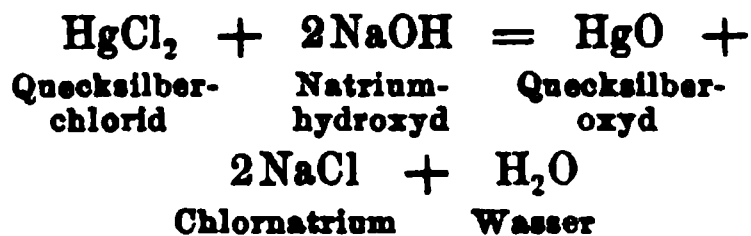


Hierbei ist es jedoch erforderlich, dass Quecksilber im Ueberschuss vorhanden ist, da sonst entsprechend der Gleichung:



schwefelsaures Quecksilberoxyd =  $\text{HgSO}_4$  gebildet wird.

**Erkl. 1788.** Auch durch Vermischen einer wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid =  $\text{HgCl}_2$  mit Natronlauge entsteht Quecksilberoxyd gemäss der Gleichung:

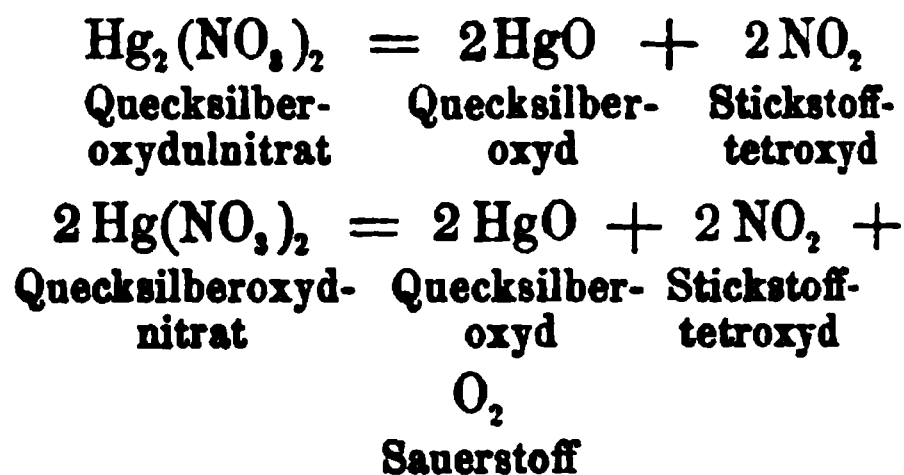


Es ist eigentümlich, dass das auf diese Weise gewonnene Oxyd gelbe Farbe besitzt und ein amorphes Pulver darstellt. Beim Erhitzen nimmt auch diese Modifikation schwarze Farbe an, die beim Erkalten gleichfalls in eine gelbrote übergeht.

**Erkl. 1789.** Das rote Quecksilberoxyd =  $\text{HgO}$  führt noch folgende Bezeichnungen: Roter Präcipitat, rotes Quecksilberoxyd, im Französischen: Oxyde rouge de mercure oder Précipité rouge, im Englischen: Red oxyd of mercury, während für das gelbe auf nassem Wege dargestellte Oxyd die Namen: Präcipitiertes Quecksilberoxyd, gelbes Mercurioxyd, im Französischen: Oxyde jaune de mercure, im Englischen: Yellow oxid of mercury gebräuchlich sind.

In der Pharmacie findet das rote Quecksilberoxyd unter den Namen: Hydrargyrum oxydatum rubrum oder Mercurius praecipitatus ruber, das gelbe Oxyd unter der Bezeichnung: Hydrargyrum

silber an der Luft bei einer dem Siedepunkte desselben naheliegenden Temperatur und kann auch durch Glühen von Mercurio- oder Mercurinitrat erhalten werden, da diese beiden Salze bei der angegebenen Temperatur sich entsprechend den Gleichungen:

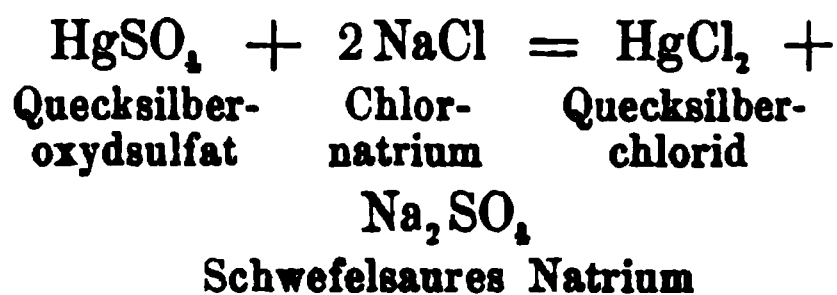


unter Entweichen von Stickstofftetroxyd in Quecksilberoxyd verwandeln.

Dasselbe <sup>1)</sup> stellt ein rotes kristallinisches Pulver vom spezif. Gewichte 11,2 dar. Von Wasser wird es in Spuren gelöst, von Säuren leicht in die meist löslichen entsprechenden Oxydsalze übergeführt. Beim Erhitzen wird es schwarz, nimmt aber in der Kälte wieder gelbrote Farbe an. Gegen 400° zerfällt es in Quecksilber und Sauerstoff.

Das Quecksilberoxyd wird in der Medizin verwendet <sup>1)</sup>.

7). Das Quecksilberchlorid oder Mercurichlorid <sup>2)</sup> =  $\text{HgCl}_2$  wird im Grossen durch Sublimation oder Destillation eines aus Quecksilberoxydsulfat und Kochsalz bestehenden Gemenges gewonnen, wobei es im Sinne der folgenden Gleichung entsteht:



Das nach der vorstehenden Gleichung gebildete Mercurichlorid sublimiert oder destilliert in die Vorlagen, während das bei der Reaktion entstehende schwefelsaure Natrium zurückbleibt. Auch durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Salz-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1789.

<sup>2)</sup> „ „ 1790.

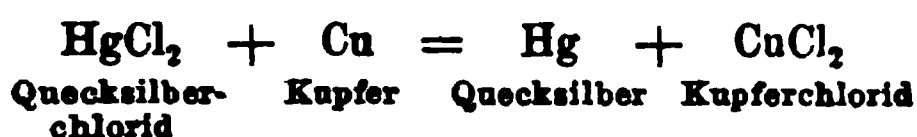


oxydatum via humida paratum d. h. auf nassem Wege bereitetes Quecksilberoxyd zur Herstellung von Salben und ferner zur Gewinnung verschiedener anderer Quecksilberverbindungen vielfache Verwendung.

**Erkl. 1790.** Von dem Quecksilberoxyd =  $\text{HgO}$  leiten sich die Quecksilberoxydsalze ab, welche, abgesehen von dem Quecksilberchlorid, -bromid und -jodid in Wasser ohne Zersetzung nicht löslich sind. Für die Oxydsalze des Quecksilbers sind eine Reihe von Umsetzungen charakteristisch.

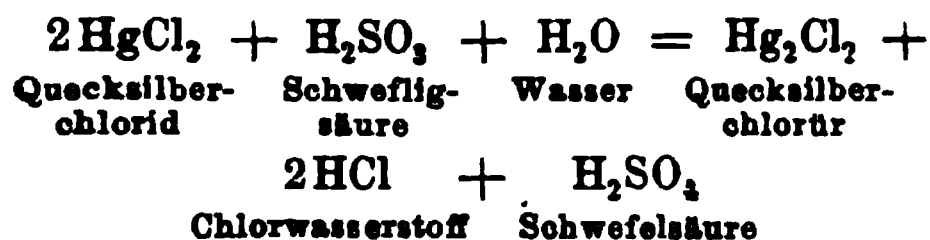
Aus einer wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid =  $\text{HgCl}_2$  fällt:

1). ein hineingebrachtes Kupferblech metallisches Quecksilber, das im Sinne der Gleichung:

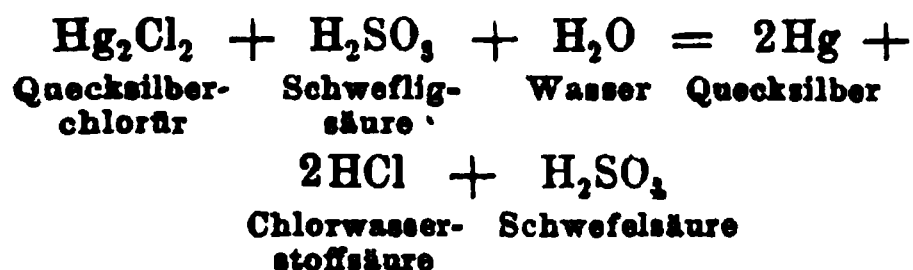


entsteht und als grauer oder glänzender Ueberzug das Kupfer bedeckt,

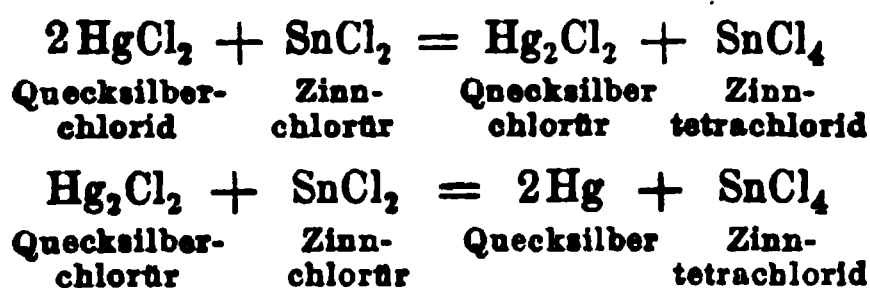
2). Schwefligsäurelösung beim Erwärmen gemäss der Gleichung:



weisses Quecksilberchlorür, welches bei längerem Erhitzen weiter zu metallischem Quecksilber reduziert wird entsprechend der Gleichung:

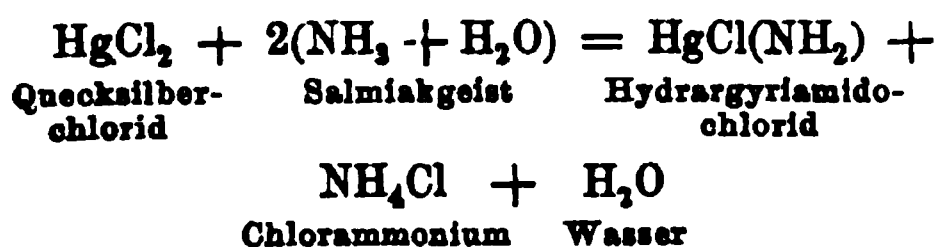


3). Zinnchlorür zunächst weisses Quecksilberchlorür, welches besonders bei Gegenwart von überschüssigem Zinnchlorür in metallisches Quecksilber verwandelt wird gemäss den Gleichungen:

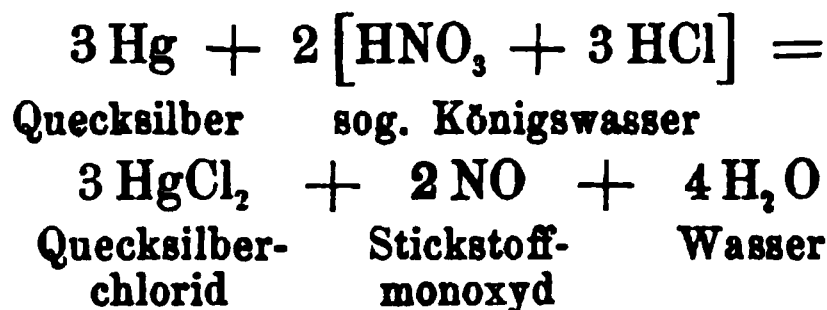
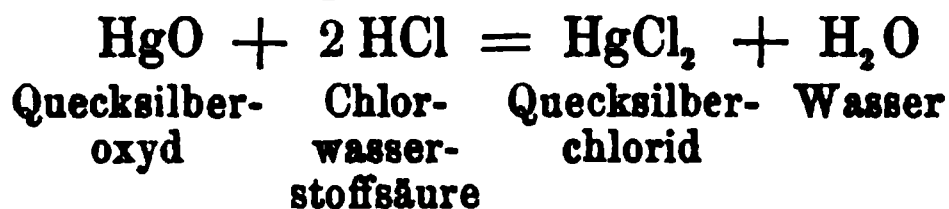


4). Natron- und Kalilauge gelbes Quecksilberoxyd vgl. Erkl. 1788.

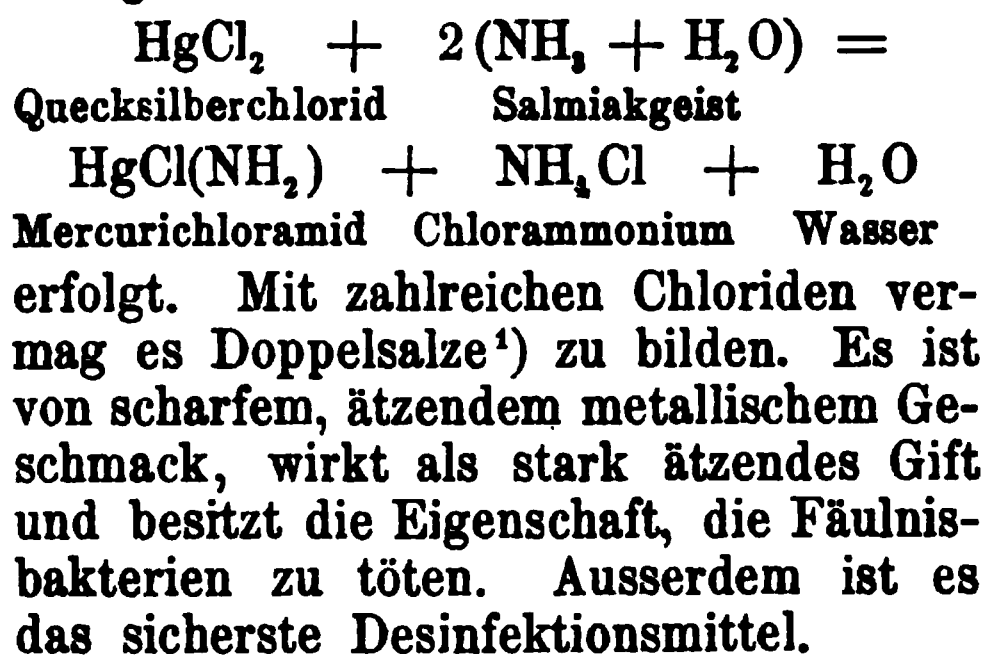
5). Salmiakgeist weisses Hydrargyriamidochlorid oder Mercuriamidochlorid gemäss der Gleichung:



säure oder von metallischem Quecksilber in Königswasser lässt es sich darstellen und zwar entsteht es hierbei im Sinne der Gleichungen:



Aus heiss gesättigten wässrigen Lösungen kristallisiert es in langen farblosen rhombischen Prismen, welche bei gewöhnlicher Temperatur in 15 Teilen Wasser löslich sind und von Alkohol und Aether noch leichter aufgenommen werden. Das spezifische Gewicht beträgt 5,4. Beim Erhitzen schmilzt es zunächst gegen  $265^\circ$  zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei  $293^\circ$  unter voraufgehendem Sublimieren siedet. Von reduzierenden Substanzen wird es in unlösliches Chlorür =  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  übergeführt. Beim Vermischen seiner wässrigen Lösung mit Salmiakgeist scheidet sich ein schwerer weisser Niederschlag von Mercurichloramid, sog. weissem Präcipitat =  $\text{HgCl}(\text{NH}_2)$  aus, dessen Bildung im Sinne der Gleichung:

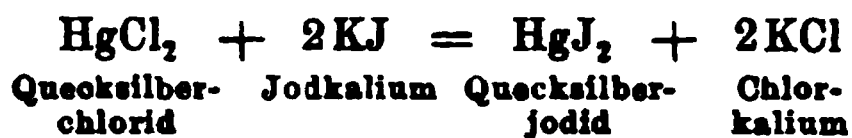


Das Quecksilberchlorid<sup>2)</sup> findet eine vielseitige Anwendung; unter anderem dient es in der Medizin als innerliches und äusserliches Arzneimittel, in den Apotheken zur Darstellung verschiedener

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1792 und 1793.

<sup>2)</sup> „ „ 1791.

6). Jodkalium rotes im überschüssigen Fällungsmittel lösliches Quecksilberjodid:

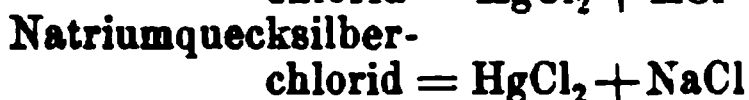
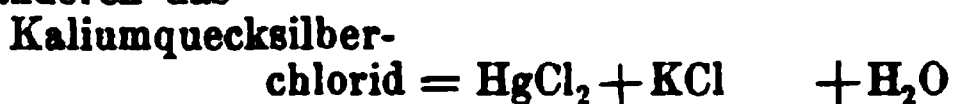


7). Schwefelwasserstoff langsam schwarzes Quecksilbersulfid im Sinne der Gleichung:



**Erkl. 1791.** Das Quecksilberchlorid =  $\text{HgCl}_2$  führt unter anderem noch folgende Bezeichnungen: Sublimat (wegen seiner leichten Sublimierbarkeit), ätzendes Quecksilberchlorid, ätzendes Quecksilbersublimat, im Englischen: Bichloride of mercury oder Corrosive mercury, im Französischen: Deutochlorure de mercure oder Sublime corrosif. In den Apotheken führt es die Namen: Hydrargyrum muriaticum corrosivum oder Mercurius sublimatus corrosivus, Hydrargyrum bichloratum.

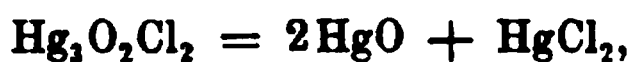
**Erkl. 1792.** Von Doppelsalzen seien unter anderen das



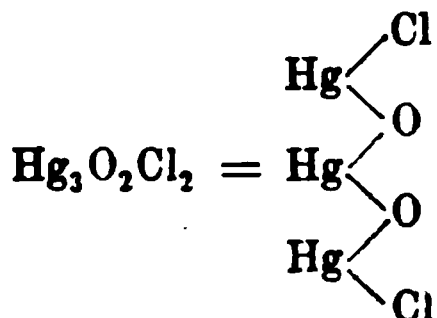
Ammoniumquecksilberchlorid =  $\text{HgCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$  angeführt.

Diese und andere wie das Calcium-, Barium-, Magnesium- und Zinkquecksilberchloriddoppelsalz entstehen beim Vermischen der entsprechenden gesättigten Lösungen, doch sei erwähnt, dass die Zusammensetzung eine nach den Mengen der als gesättigte Lösungen benutzten Chloride wechselnde ist und ausser obigen Doppelsalzen auch noch andere erhalten worden sind.

**Erkl. 1793.** Das Quecksilberchlorid vermag ferner basische Salze, sog. Oxychloride, zu bilden. Dieselben entstehen z. B., wenn Sublimatlösung ( $\text{HgCl}_2$ ) mit Quecksilberoxyd erhitzt oder mit Natronlauge nur unvollständig gefällt wird. Dieselben sind teils amorph, teils kristallinisch. Angeführt seien unter anderen die basischen Chloride:

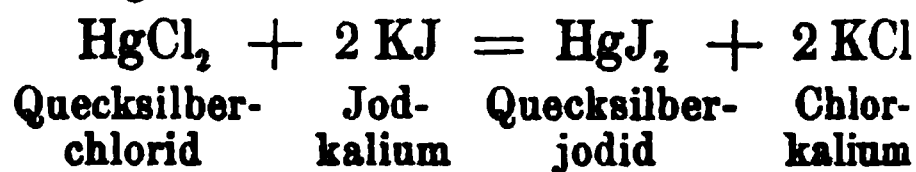


Diese und ähnliche Oxychloride sind jedoch nicht als Gemische von Oxyd und Chlorid aufzufassen, sondern als molekulare Verbindungen; dem erstgenannten basischen Chlorid kommt z. B. die folgende schematische Zusammensetzung zu:



Quecksilberpräparate, zum Imprägnieren der Eisenbahnschwellen und als Desinfektionsmittel, besonders bei chirurgischen Operationen.

8). Das Quecksilberjodid oder Mercurijodid =  $\text{HgJ}_2$  entsteht in einfachster Weise durch Zusammenreiben von Quecksilber mit Jod in den entsprechenden Mengenverhältnissen und lässt sich auch durch Vermischen einer Quecksilberchloridlösung mit Jodkaliumlösung darstellen<sup>1)</sup>. Im letzteren Falle scheidet sich das entsprechend der Gleichung:



entstandene Jodid als gelber Niederschlag aus, welcher jedoch bald rot wird.

Es stellt ein scharlach- oder hyazinthrotes Pulver, dar, welches in Wasser nur wenig, leicht aber in Alkohol, Aether und den sog. fetten Oelen z. B. Olivenöl löslich ist. Aus Alkohol kristallisiert es in roten quadratischen Octädern. In Quecksilberchlorid- und Jodkaliumlösung löst es sich ebenfalls leicht. Beim Erwärmen (gegen  $150^\circ$ ) nimmt<sup>2)</sup> es gelbe, dann orange Farbe an, bei  $250^\circ$  schmilzt es zu einer dunkelroten Flüssigkeit und bei  $350^\circ$  siedet es, wobei es gleichzeitig in gelben, glänzenden rhombischen Nadeln sublimiert, welche beim Berühren (Ritzen) mit einem scharfen Gegenstande wieder rote Farbe annehmen<sup>3)</sup>. Das Quecksilberjodid ist äusserst giftig und wird in der Medizin vielfach benutzt<sup>4)</sup>.

9). Das salpetersaure Quecksilberoxyd oder Mercurinitrat =  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  lässt sich in reiner Form nur schwer gewinnen, da es sich äusserst leicht in basische Salze verwandelt. In Lösung entsteht es beim Auflösen von metallischem Quecksilber oder Quecksilberoxyd in einem Ueberschuss von heisser Salpetersäure. Dampft man die so erhaltene Lösung auf dem Wasserbade ein, so resultiert ein Sirup, welcher das zwei Molekule Wasser

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1794.

<sup>2)</sup> „ Exp. und Erkl. 1795.

<sup>3)</sup> „ Erkl. 1796 und 1797.

<sup>4)</sup> „ „ 1798.



**Erkl. 1794.** Das durch Vermischen einer Quecksilberchloridlösung mit Jodkalium erhaltene Quecksilberjodid bildet das officinelle Hydrargyrum bijodatum rubrum in den Apotheken.

**Exp. 7.** Um den Uebergang des roten Quecksilberjodids in das gelbe und umgekehrt die Rückverwandlung der gelben in die rote Form („Modifikation“) deutlich zu sehen, mischt man rotes Quecksilberjodid mit einer verdünnten Lösung von Gummi arabicum, bestreicht mit der roten Masse ein Stückchen Papier und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur.

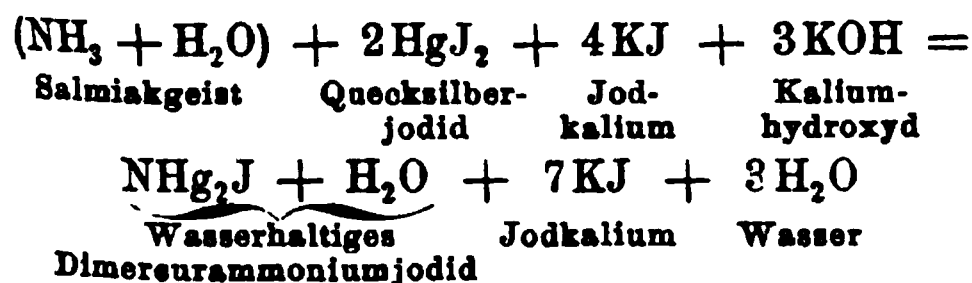
Sobald nun das trockene Papier erwärmt wird, färbt sich das Jodid, welches mit Teilchen von Gummi arabicum gemischt ersteres bedeckt, gelb, und diese Farbe geht augenblicklich wieder in eine rote über, wenn man die gelbe Masse mit einem harten Gegenstande reibt oder ritzt.

**Erkl. 1795.** Die gelben rhombischen Nadeln, in welchen das rote Quadratoktaeder bildende gewöhnliche Jodid sublimiert, werden beim Berühren mit einem scharfen Gegenstand sofort in die rote Modification d. h. in rote quadratische Oktaeder zurückverwandelt.

Wegen dieser Eigenschaft des Quecksilberjodids in zwei hinsichtlich der Farbe und Kristallform verschiedenen Formen aufzutreten, gehört dasselbe zu denjenigen Verbindungen, die in sog. allotropen Modifikationen vorkommen (vgl. Erkl. 244 Bd. I).

**Erkl. 1796.** Das Quecksilberjodid ist befähigt, eine grosse Zahl von Doppelsalzen mit anderen Jodiden zu bilden, z. B. Kaliumquecksilberjodid =  $2\text{HgJ}_2 + 2\text{KJ} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Dasselbe entsteht beim Auflösen der entsprechenden Menge Quecksilberjodid in der betreffenden Menge einer Jodkaliumlösung und scheidet sich beim Erkalten in langen gelben Prismen aus.

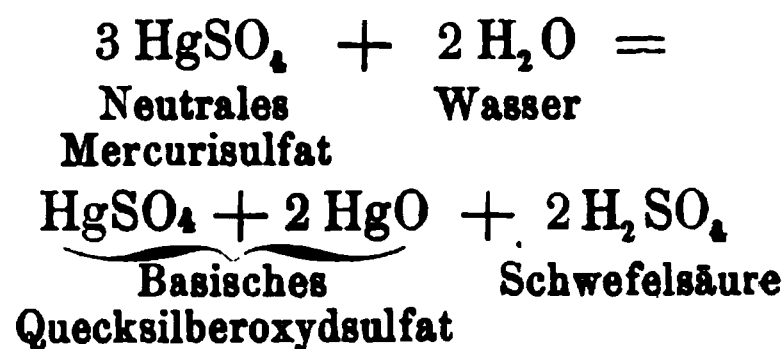
**Erkl. 1797.** Das Quecksilberjodid bildet einen Bestandteil des für den schnellen Nachweis von Ammoniak wichtigen *Nesslerschen* Reagens. Dieses stellt eine mit Kaliumhydroxyd vermischte Lösung von Quecksilberjodid in Jodkalium dar und ruft selbst in verdünnten Lösungen von Ammoniak bzw. Salmiakgeist einen rotbraunen Niederschlag von sog. Dimercurammoniumjodid hervor, dessen Bildung im Sinne der Gleichung erfolgt:



**Erkl. 1798.** Das Quecksilberbromid =  $\text{HgBr}_2$ , das Quecksilberfluorid =  $\text{HgF}_2$  und verschiedene Quecksilberoxydsalze der Halogenoxysäuren sind gleichfalls dargestellt worden.

enthaltende neutrale Mercurinitrat =  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  darstellt. In der sirupösen Flüssigkeit scheiden sich nach einiger Zeit Kristalle aus, welche aus neutralem Salz und 1 Molekul Wasser bestehen =  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ , an der Luft zerfliessen und unter Abgabe von Salpetersäure sich zersetzen. Beim Verdünnen der, wie oben angegeben, dargestellten salpetersauren Lösung mit Wasser scheidet sich ein basisches Salz von komplizierter Zusammensetzung aus.

10). Das **Quecksilberoxydsulfat** oder **Mercurisulfat** =  $\text{HgSO}_4$ , welches beim Auflösen von metallischem Quecksilber oder Quecksilberoxyd in heisser überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure gewonnen wird<sup>1)</sup>, bildet eine unlösliche weisse, bei höherer Temperatur gelbe kristallinische Masse. Mit wenig Wasser in Berührung gebracht verwandelt es sich in das wasserhaltige Salz =  $\text{HgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , welches aber auf weiteren Zusatz von Wasser unter Abscheidung von Schwefelsäure in das basische Salz =  $\text{HgSO}_4 + 2\text{HgO}$  übergeht, dessen Bildung im Sinne der Gleichung erfolgt:

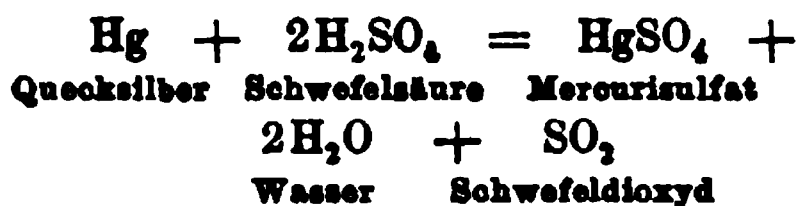


Mit verschiedenen Alkalisulfaten vereinigt sich das schwefelsaure Quecksilberoxyd zu charakteristischen Doppelsalzen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1799.

<sup>2)</sup> „ „ 1800.

**Erkl. 1799.** Die Bildung des Mercurisulfats =  $\text{HgSO}_4$  beim Auflösen von metallischem Quecksilber in einem Ueberschusse heisser konzentrierter Schwefelsäure erfolgt im Sinne der Gleichung:



**Erkl. 1800.** Während die Existenz des Quecksilbersulfurs =  $\text{Hg}_2\text{S}$  nicht sicher erwiesen ist, ist das Quecksilbersulfid =  $\text{HgS}$  sicher bekannt und näher untersucht. Dasselbe kommt als sog. Zinnober natürlich in strahligkristallinen dunkelroten Massen vor. Das künstlich durch Zusammenreiben von Quecksilber mit Schwefel bei Gegenwart von Wasser oder durch Fällen einer Quecksilberoxydsalzlösung mit Schwefelwasserstoff erhaltene Sulfid bildet einen schwarzen amorphen Niederschlag. Wird aber letzterer unter Luftabschluss erhitzt, so sublimiert er in gleichfalls strahligkristallinen dunkelroten Massen, in denen der natürliche Zinnober vorkommt. Auch durch längeres Kochen mit Schwefelkalium z. B. bei  $50^\circ$  lässt sich die schwarze Modifikation in die rote überführen und das nach letztgenanntem Verfahren erhaltene rote Quecksilbersulfid bildet den im Handel befindlichen „künstlichen Zinnober“ der in der Malerei mit Recht sehr geschätzt ist.

## II. Ueber das Silber.

Symbol = Ag. Atomgewicht = 108. Einwertig.

**Frage 331.** Wie wird metallisches Silber gewonnen?

**Erkl. 1801.** Das Silber ist seit den ältesten Zeiten bekannt und bildete bereits einen wichtigen Handelsgegenstand der Phönizier. Die alten Chemiker nannten es wegen seiner Farbe, welche an diejenige des Mondes erinnert, Luna (= lat. Bezeichnung für Mond) oder Diana (Göttin des Mondes). Im Griechischen wurde es  $\alpha\rho\gamma\rho\omicron\varsigma$  (sprich: argyros) nach  $\alpha\rho\gamma\omicron\varsigma$  (sprich: argos = weiss) benannt. Aus diesem Namen entstand im Lateinischen die Bezeichnung: Argentum.

**Erkl. 1802.** Gediegen findet sich das Silber bald in Oktaedern kristallisierend, bald drahtförmig, haarförmig u. s. w. hauptsächlich in Sachsen, Norwegen, Mexico, Chile bisweilen in bedeutenden Mengen vor.

Für die Silbergewinnung wichtiger sind jedoch die Erze; zu diesen gehören:

**Antwort.** Das Silber,<sup>1)</sup> welches in der Natur theils gediegen, theils und zwar vorwiegend in Verbindungen (sog. Erzen) vorkommt,<sup>2)</sup> wird hauptsächlich aus den Erzen gewonnen. Die Abscheidung dieses Metalls ist eine verschiedenartige je nach der Natur der zur Verarbeitung gelangenden Erze.<sup>3)</sup> Die hüttenmännische Gewinnung des Silbers kann erfolgen

- 1). auf trockenem Wege,
- 2). auf nassem Wege.

1). Das Verfahren hehufs Gewinnung von Silber auf trockenem Wege zerfällt in zwei Teile:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1801.

<sup>2)</sup> „ „ 1802 und 1803.

<sup>3)</sup> „ „ 1804.

1). **Silberglanz** =  $\text{Ag}_2\text{S}$ , welcher regulär kristallisiert, ziemlich verbreitet namentlich im Erzgebirge, in Ungarn, Amerika u. s. w. vorkommt und einen fast nie fehlenden Bestandteil des Bleiglanzes ( $\text{PbS}$ ) sowie vieler Kupfererze bildet,

2). **Silberkupferglanz** =  $\text{Ag}_2\text{S} + \text{Cu}_2\text{S}$ , welcher an den Fundörtern des Kupferglanzes =  $\text{Cu}_2\text{S}$  angetroffen wird,

3) **Rothgiltigerz**, welches als sog. liches der Formel:  $3\text{Ag}_2\text{S} + \text{As}_2\text{S}_3$ , als sog. dunkles der Formel:  $3\text{Ag}_2\text{S} + \text{Sb}_2\text{S}_3$  entspricht und zu welchem auch die Fahlerze zu rechnen sind, die wechselnde Gemenge von Kupferglanz, Silberglanz, Arsen- und Antimontrisulfid, von Eisen und Zinksulfid darstellen; die genannten Erze gehören zu den am häufigsten, namentlich in Sachsen, Böhmen, Schweden, Chile und Peru vorkommenden Silbererzen.

4) **Hornsilber** =  $\text{AgCl}$ , welches namentlich in Mexico gefunden wird.

Charakteristisch ist, dass die Silbererze sich stets neben Kupfer- oder Bleierzen oder neben beiden finden, dass in den Kupfererzen und namentlich im Bleiglanz stets Silber vorkommt.

Zur Zeit wird die grösste Menge Silber aus Mexico, Peru, Chile und Kalifornien importiert.

**Erkl. 1803.** Auch im Meerwasser sowie in gewissen Meerespflanzen (Fucusarten) ist Chlorsilber nachgewiesen, selbst in verschiedenen Landpflanzen soll es vorkommen.

**Erkl. 1804.** Die für die hüttenmännische Gewinnung des Silbers wichtigen Silbererze bzw. silberhaltigen Erze zerfallen in 2 Gruppen und zwar

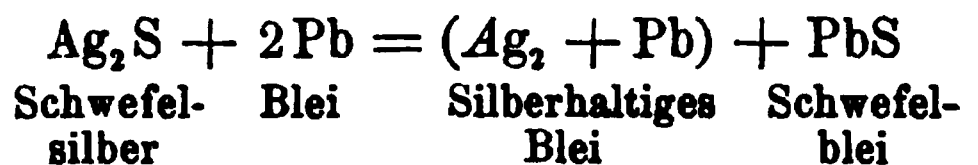
1). in solche, welche in Folge ihres hohen Silbergehaltes nur oder vorwiegend auf Silber verarbeitet werden.

2). in solche, aus denen — wegen eines geringeren Silbergehaltes — nebem dem Silber auch Kupfer und Blei gewonnen werden.

**Erkl. 1805.** Die bei anderen Metallen übliche Ausschmelzung derselben aus den Erzen spielt beim Silber eine sehr unbedeutende Rolle, da dieser Prozess ausschliesslich für sehr silberreiche Erze lohnend ist, die aber nur selten vorkommen.

**Erkl. 1806.** Bei der Gewinnung eines silberhaltigen Werkbleies, bei der sog. Bleiarbeit oder dem Verbleien, entsteht neben dem silberhaltigen Blei der silberfreie Stein, welcher Schwefelblei, Schwefelkupfer und Schwefeleisen enthält. Letztere beiden Sulfide werden von dem Blei fast gar nicht zersetzt.

a). Gewinnung von silberhaltigem Blei,  
b). Abscheidung des Silbers aus dem zunächst dargestellten silberhaltigen Blei und beruht auf der Eigenschaft des Bleis mit Schwefelsilber sich bei Schmelztemperatur unter Bildung von mehr oder weniger silberhaltigem Blei und Schwefelblei umzusetzen etwa entsprechend der Gleichung:



Dieser sog. Bleiarbeit werden nicht nur die eigentlichen Silbererze, sondern auch silberhaltige Blei- und Kupfererze unterworfen, indem man die zu entsilbernden Erze mit metallischem Blei zusammenschmilzt und aus dem hierbei gewonnenen silberhaltigen Werkblei, welches wegen seiner Leichtflüssigkeit sich ohne grosse Schwierigkeit von den übrigen Bestandteilen der verwandten Erze isolieren lässt, das metallische Silber abscheidet.<sup>1)</sup>

Die Abscheidung des Silbers aus dem silberhaltigen Blei oder die Trennung des Silbers vom Blei kann erfolgen

a). durch den als „Treiben“ oder „Abtreiben“ bezeichneten Prozess auf Treibherden,

b) durch das sog. Pattinsonieren,

c) durch den Zinkprozess.

a) Bei der Treibarbeit werden sog. Treibherde verwandt, welche (vgl. die umstehende Fig. 20 und Erkl. 1808) Gebläse-Flammenöfen mit rundem, vertieftem, porösem Herde darstellen, die von einer aus Blech gearbeiteten, auf der Innenseite mit feuerfestem Thon bekleideten Haube bedeckt sind. Beim Erhitzen des silberhaltigen Werkbleies<sup>2)</sup> wird das Blei oxydiert zu leichtflüssigem Bleioxyd (Bleiglätte), welches teils aus Seitenöffnungen abfließt, teils von der porösen Sole des Herdes aufgesogen wird, während das als edles Metall nicht oxydierbare Silber auf dem Herde zurückbleibt, welches nach Beendigung des Prozesses durch Besprengen mit Wasser

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1805.

<sup>2)</sup> „ „ 1806.

**Erkl. 1807.** Bei dem sog. Verbleien, z. B. bei der mit der hüttenmännischen Gewinnung des Kupfers vereinigten Darstellung von Silber, wird das silberhaltige Schwarzkupfer mit Blei zu Scheiben geschmolzen, welche als Saigerstücke bezeichnet werden und beim Erhitzen auf besonderen Gerüsten sich derartig verändern, dass das zuvor gebildete silberhaltige Blei in Folge seiner Leichtflüchtigkeit anschmilzt und in besonderen Gruben aufgesammelt wird. Dieses Verfahren zur Gewinnung des silberhaltigen Werkbleies wird als „Saigerprozess“ bezeichnet. Die auf dem Saigergestell zurückbleibenden Kupferscheiben („Kienstücke“) werden weiter auf Kupfer verarbeitet.

Fig. 20.

**Erkl. 1808.** Obenstehende Figur zeigt im Durchschnitt die Konstruktion der sog. Treiberherde. Dieselben bestehen im Wesentlichen aus einem Gebläseflammenofen mit vertieftem, rundem aus Kalkmergel oder anderem porösen Material gearbeiteten Herde H und einer mittelst Ketten und Krahn abhebbaren Kuppe K. Durch die mittelst einer beweglichen Thür T verschliessbare Oeffnung O wird der Herd beschickt. Dieser Oeffnung O gegenüber befindet sich die Feuerung. Die Flammen passieren G, streichen über den Herd und gelangen durch O in's Freie resp. in einen Schornstein. Die Seitenwand des Herdes ist bei D D für die Gebläsedüsen zum Einblasen von Luft durchbrochen. Letzteren gegenüber liegt eine andere in der Figur nicht sichtbare Oeffnung (das sog. Glättloch) in der (vorderen) Seitenwand des Herdes. Die Oeffnung, deren Niveau sich durch Erweitern entsprechend dem Zusammenanschmelzen der auf dem Herde befindlichen Beschickung tiefer legen lässt, ermöglicht ein Abfließen der bei der Treibarbeit gebildeten Bleiglätte, welche fortgesetzt durch den Druck der Gebläseluft gegen diese Oeffnung hinbewegt wird.

abgekühlt und als feste Masse aus dem Ofen gehoben wird.<sup>1)</sup>

b). Da die unter a) geschilderte Treibarbeit nur für Werkbleisorten mit einem Mindestgehalt von 0,12 % an metallischem Silber eine lohnende ist, das bei der Bleigewinnung in gewaltigen Mengen erhaltene silberhaltige Werkblei aber nur 0,03 bis 0,05 % Silber enthält, so muss die Verarbeitung derartigen Werkbleis auf anderem Wege erfolgen. Die von dem Engländer *Pattinson* (1833) entdeckte und nach ihm als „Pattinsonieren“ bezeichnete Methode<sup>2)</sup> beruht darauf, dass beim gleichmässigen Abkühlenlassen grösserer Mengen selbst äusserst silberarmen Werkbleis zunächst reines Blei in oktaederähnlichen Kristallen sich abscheidet, welche vermittelt durchlöcherter Löffel abgeschöpft werden, während eine leichtschmelzbare silberreichere Legierung zurückbleibt. Man wiederholt nun diese Operation solange, bis ein Werkblei mit ungefähr 1 % Silber erhalten wird und gewinnt aus diesem silberreicheren Werkblei das Silber vermittelt des oben genannten als „Abtreiben“ bezeichneten Prozesses.

c). Das Entsilbern des Werkbleis mittelst Zink<sup>3)</sup> wird in der Weise ausgeführt, dass man Werkblei in eisernen Kesseln schmilzt, in die geschmolzene Masse ca. 5 % ebenfalls geschmolzenes Zink einträgt und nach sorgfältigem Durchrühren das Gemisch solange stehen lässt, bis sich an der Oberfläche das zu einem Kuchen erstarrte Zink angesammelt hat, welches abgehoben wird. Die so gewonnenen Zinkkuchen sind silberhaltig, da das Zink eine grössere Verwandtschaft zum Silber als das Blei besitzt und mit Blei, falls ein bedeutender Ueberschuss desselben vorhanden ist, sich nicht legiert. Aus dem silberhaltigen Zink wird schliesslich das Zink durch einfache Destillation entfernt.<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1808.

<sup>2)</sup> „ „ 1809.

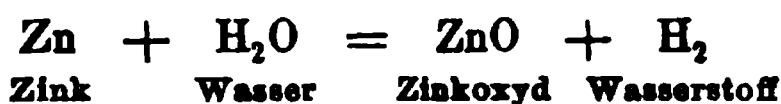
<sup>3)</sup> „ „ 1810.

<sup>4)</sup> „ „ 1811.

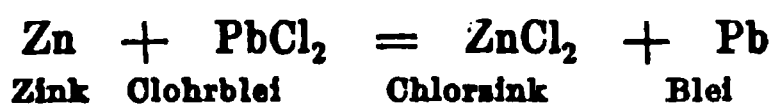
**Erkl. 1809.** Obgleich das *Pattinson'sche* Verfahren, welches gewissermassen eine Konzentrationsmethode darstellt, ohne grosse Unkosten auszuführen ist, so hat man dasselbe jetzt meist wieder verlassen, weil ein neuer Prozess sich als vorteilhafter erwies, nämlich die von *Karsten* 1842 aufgefundene sog. Zinkentsilberung. Bei letztgenannter Operation erhält man durch Zusammenschmelzen des Werkbleies mit einer bestimmten Menge Zink ein silberhaltiges Zink, aus welchem sich das Zink leicht durch Destillation beseitigen lässt. Hierbei entsteht nicht eine Legierung von Zink und Blei, da ersteres Metall bei Gegenwart grösserer Mengen Blei mit diesem sich nicht zu legieren vermag. Die von *Karsten* entdeckte sog. Zinkentsilberung wurde 1850 von *Parkes* in die Technik eingeführt.

**Erkl. 1810.** Das vermittelt des *Karsten'schen* Verfahrens nach dem Uebertreiben des Zinks hinterbleibende Silber ist jedoch stets etwas bleihaltig und muss daher der Treibarbeit, dem sog. Abtreiben, noch unterworfen werden.

**Erkl. 1811.** Eine wesentliche Vervollkommnung des *Karsten'schen* Verfahrens bildete ferner die im Jahre 1866 von *Condurié* angegebene Verbesserung, welche vorwiegend darin beruht, dass die nach obiger Methode erhaltene Zinksilberlegierung zum Glühen erhitzt und darüber Wasserdampf geleitet wird, welcher entsprechend der Gleichung:



das Zink in Zinkoxyd verwandelt wird, während Wasserstoff gebildet wird. Durch den Wasserdampfstrom wird ferner das entstandene Zinkoxyd übergerissen und in besondere Kondensationsräume geführt. Bei diesem Prozesse wird gleichzeitig noch das nach dem Abschöpfen der Zinksilberlegierung hinterbleibende zinkhaltige Werkblei („Armblei“) durch Erhitzen mit Chlorblei oder einem gleichfalls Chlorblei liefernden Gemische von Bleisulfat und Kochsalz entzinkt, indem das hinzugesetzte resp. entstandene Chlorblei gemäss der Gleichung:



das Zink in Chlorzink überführt, welches leicht beseitigt werden kann.

**Erkl. 1812.** Das sog. Feinbrennen oder Raffinieren behufs Gewinnung eines besonders kupferfreien Silbers lässt sich auf verschiedene Weise ausführen. Entweder wird das Rohsilber in graphitnen oder gusseisernen Tiegeln so lange an der Luft im Schmelzen erhalten als auf der Oberfläche noch Verunreinigungen d. i.

Das nach den unter a) bis c) genannten Methoden auf hüttenmännischem Wege gewonnene Silber enthält stets geringe Mengen anderer Metalle, von denen es durch das sog. Feinbrennen<sup>1)</sup> oder Raffinieren befreit wird.

2). Die Abscheidung des Silbers aus den Erzen etc. auf nassem Wege geschieht vorwiegend nach folgendem Verfahren:

- a). durch Amalgamationsprozesse,
- b) durch sog. Extraktionsprozesse.

a). Das Amalgamationsverfahren, welches früher hauptsächlich in Freiberg allgemein angewandt wurde, besteht darin, dass die schwefelhaltigen Silbererze zunächst mit Kochsalz geröstet wurden, wobei das Silber in Chlorsilber übergeht. Die so erhaltene Masse wurde dann zerkleinert, unter Zusatz von Wasser und Eisenspänen in rotirenden Fässern solange durchgeschüttelt, bis das beim Rösten zuvor entstandene Chlorsilber durch die Einwirkung des metallischen Eisens vollständig zu metallischem Silber reduziert worden war. Darauf wurde der Inhalt der Fässer mit Quecksilber behandelt, welches das gesamte Silber auflöst und schliesslich das gebildete flüssige Silberamalgam einer Destillation in besonderen Oefen, sog. Telleröfen, unterworfen, wobei das Quecksilber überdestillierte, während reines metallisches Silber zurückblieb<sup>2)</sup>.

Von diesem sog. deutschen Amalgamationsverfahren ist das in Amerika, hauptsächlich in Mexico und Peru, gebräuchliche sog. amerikanische Amalgamationsverfahren<sup>3)</sup> verschieden, welches durch den dort herrschenden Mangel an Brennholz bedingt ist. In diesen Ländern mischt man die mit Wasser angerührte und äusserst fein zerriebene Erzmasse mit Kochsalz in ausgemauerten Hofräumen und lässt dieselbe durch Maultiere oder Pferde tüchtig durchtreten. Nach einer gewissen Zeit wird gerösteter Kupferkies, welcher also hauptsächlich Kupfersulfat enthält,

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1812.

<sup>2)</sup> „ „ 1813.

<sup>3)</sup> „ „ 1814.



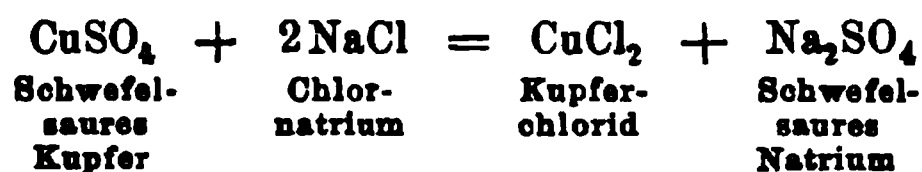
Oxyde unreiner Metalle erscheinen, die durch Abschöpfen beseitigt werden, oder man glüht dasselbe vor dem Gebläse in aus Kreide oder Mergel bestehenden porösen Gefässen, von welchen die aus den dem Silber beigemengten Metallen entstandenen Oxyde aufgesaugt werden.

Indessen ist zu beachten, dass dem Silber behufs Herstellung von Münzen und Geräthen etc. zur Erhöhung seiner Härte stets Kupfer zugesetzt und aus diesem Grunde von den Hütten meist ein Silber geliefert wird, welches geringe Kupfermengen enthält.

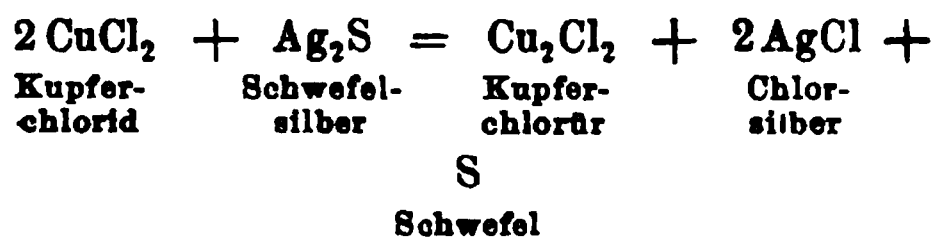
**Erkl. 1813.** Der früher in Europa viel benutzte Amalgamationsprozess d. i. die Silbergewinnung mittelst Quecksilber findet bei sehr silberarmen Silber-, Kupfer- und anderen Erzen Anwendung.

Bei dem Rösten der betreffenden meist Kupfer, Eisen, Arsen, Antimon und Schwefel enthaltenden Silbererze mit Kochsalz entsteht zunächst ein Gemenge von Chlorsilber, Kupferchlorür, Eisenchlorür und Natriumsulfat, während Arsentrioxyd, Antimontrioxyd und Schwefeldioxyd entweichen. Durch die Einwirkung des metallischen Eisens bildet sich dann weiter aus dem Chlorsilber metallisches Silber und aus dem Kupferchlorür metallisches Kupfer. Diese beiden Metalle werden von dem Quecksilber gelöst unter Bildung eines Kupfersilberamalgams, welcher flüssig ist und durch Ablasshähne leicht von dem Fässerinhalt getrennt werden kann. Die so erhaltene durch Auspressen in zwillichenen Säcken von überflüssigem Quecksilber befreite Legierung, welche in fester Form hinterbleibt, wird in übereinander befindlichen Tellern im Quecksilberdestillierapparat erhitzt, wobei unter Verdampfen des Quecksilbers ein kupferhaltiges Silber zurückbleibt (sog. „Tellersilber“).

**Erkl. 1814.** Bei dem amerikanischen Amalgamationsverfahren, findet, soweit es die Bildung des metallischen Silbers betrifft, folgender Prozess statt: Durch Einwirkung von Kochsalz auf das schwefelsaure Kupfer entstehen Kupferchlorid und Natriumsulfat im Sinne der Gleichung:



Das Kupferchlorid erleidet aber weitere Zersetzung, indem es sich mit dem in den Silbererzen enthaltenen Silbersulfid =  $\text{Ag}_2\text{S}$  gemäss der Gleichung:



hinzugehan und dieses Gemisch von neuem mit Hilfe jener Tiere sorgfältig durchgearbeitet. Wenn nach mehreren Monaten die Umsetzung, welche in zwei Phasen:

1). Bildung von Kupferchlorür,

2). „ „ Chlorsilber

verläuft, beendet ist, wird die Masse mit metallischem Quecksilber behandelt, welches das zuvor gebildete Chlorsilber unter Bildung von Quecksilberchlorür und Silberamalgam zerlegt. Beim Destillieren des letzteren hinterbleibt schliesslich metallisches Silber.

b). Von den sog. Extraktionsmethoden<sup>1)</sup> behufs Gewinnung des metallischen Silbers kam das sogenannte *Augustin'sche* Verfahren („Kochsalzlau-gerei“) als ältestes am frühesten zur Verwendung. Dasselbe beruht darauf, dass die Silbererze zunächst allein, hierauf unter Zusatz von Kochsalz geröstet werden. Das hierbei entstehende Chlorsilber löst man in heisser Kochsalzlösung und scheidet aus der Lösung des Chlorsilberchlornatriumdoppelsalzes das Silber durch Zusatz von fein vertheiltem Kupfer, wie solches beim Fällen von Kupfersalzlösungen mittelst Eisen gewonnen wird, aus.

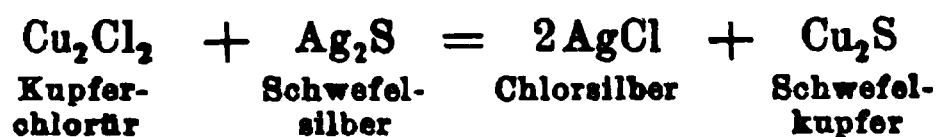
Nach einem zweiten von *Zierrögel* entdeckten Verfahren („Wasserlau-gerei“) werden die Silbererze ohne Kochsalz geröstet, wobei der in letzteren enthaltene Schwefel mit dem Silber Schwefelsilber bildet, welches weiter zu schwefelsaurem Silber oxidiert wird, das sich der Masse durch einfaches Auslaugen mit Wasser entziehen lässt. Vermittelst fein vertheilten Kupfers wird schliesslich aus der Silbersulfatlösung das Silber in metallischem Zustande ausgeschieden.

Von Interesse ist ferner eine von *Patera* und von *Hauer* zuerst angegebene Methode zur Gewinnung des Silbers aus den Erzen, nach welcher die in üblicher Weise mit Kochsalz gerösteten Erze mit Lösungen von unterschweflig-

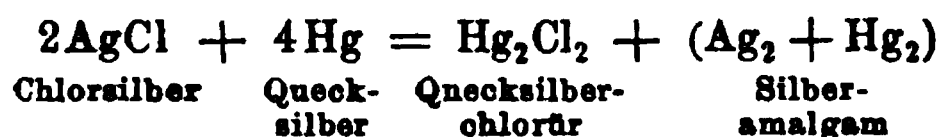
<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1815 und 1816.



in Kupferchlorür umwandelt, neben welchem Chlorsilber und Schwefel entstehen. Das Kupferchlorür seinerseits zersetzt aber auch das Silbersulfid unter Bildung von Chlorsilber entsprechend der Gleichung:



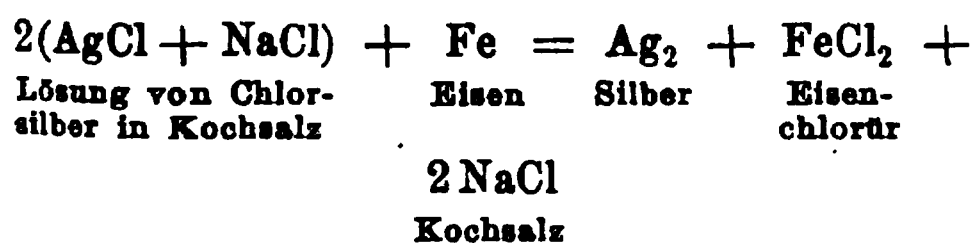
Das so entstandene Chlorsilber wird von der Kochsalzlauge gelöst und erleidet darin leicht Zersetzung beim Zusammenbringen mit dem metallischen Quecksilber, indem flüssiges Silberamalgam und Quecksilberchlorür gebildet wird, welchen Prozess man durch die Gleichung:



veranschaulichen kann.

Da das Quecksilberchlorür nicht zurückgewonnen wird, so ist das amerikanische Amalgamationsverfahren mit einem Verluste an Quecksilber verknüpft.

**Erkl. 1815.** An Stelle des Amalgamationsverfahrens benutzt man in neuester Zeit bei der Silbergewinnung aus silberhaltigem Schwarzkupfer u. s. w. den sog. *Augustin'schen* Extraktionsprozess, welcher darauf beruht, dass aus einer Lösung von Chlorsilber in Kochsalzlauge das Silber mittelst fein verteilten Eisens ausgefällt wird. Diese Reaktion entspricht der Gleichung:



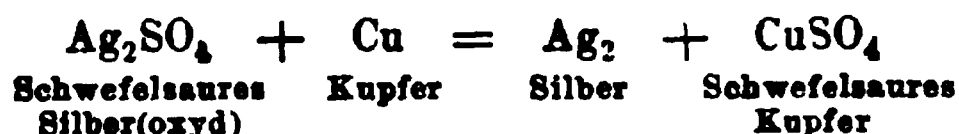
**Erkl. 1816.** Neben dem *Augustin'schen* Verfahren („Kochsalzlaugerei“) wird auch die von *Ziervogel* zuerst angegebene Methode zur Extraktion des Silbers aus den Erzen angewandt. Dieselbe besteht darin, dass bestimmte (arsen- und antimonfreie) Silbererze ohne Kochsalzzusatz geglüht werden, wobei ein Röstgut erhalten wird, welches hauptsächlich schwefelsaures Silber, wenig Kupfersulfat, Kupferoxyd und Eisenoxyd enthält. Aus der beim Auslaugen mit Wasser („Wasserlaugerei“) erhaltenen Lösung von Silber- und Kupfersulfat wird schliesslich mittelst fein verteiltem Kupfer das Silber niedergeschlagen. Als Nebenprodukt wird hierbei in grosser Menge schwefelsaures Kupfer gewonnen. Arsen- und antimonhaltige Erze können dem *Ziervogel'schen* Verfahren nicht unterworfen werden, da hierbei in Wasser unlösliches Silberarseniat und Silberantimoniat entstehen.

saurem Natrium behandelt werden, welches der Röstmasse das Chlorsilber entzieht. Die so erhaltene Silbernatriumhyposulfitlösung liefert durch weitere Behandlung das metallische Silber.

**Frage 332.** Welche Eigenschaften besitzt das metallische Silber?

**Erkl. 1817.** Um chemisch reines Silber darzustellen, löst man kupferhaltiges z. B. eine Silbermünze in Salpetersäure, fällt aus der Lösung mit Kochsalz oder Salzsäure das Silber als Chlorsilber, filtriert letzteres ab und reduziert es nach dem Auswaschen mittelst Zink und Salzsäure. Beim Schmelzen des so erhaltenen Silbers, zweckmässig in einer Muffel aus Kreide vor dem Gebläse, erhält man einen Regulus von reinem Silber.

**Erkl. 1818.** Die Abscheidung von metallischem Silber aus Silbersalzlösungen mittelst metallischem Kupfer findet praktische Anwendung bei dem sog. *Ziervogel'schen* Extraktionsverfahren,<sup>1)</sup> indem hier schwefelsaures Silber mit Hilfe von Kupfer zerlegt wird entsprechend der Gleichung:

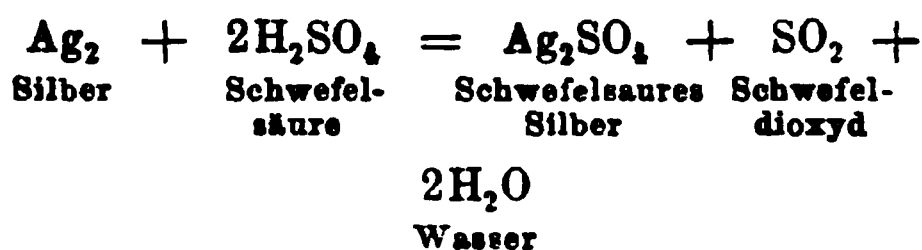


**Erkl. 1819.** Der von schmelzendem Silber absorbierte Sauerstoff entweicht beim Erkalten des ersteren unter Auftreten eines eigentümlichen Geräusches, indem bisweilen gleichzeitig flüssige Silbertheilchen umhergeschleudert werden. Man bezeichnet diese Erscheinung seit langer Zeit als „Spatzen“.

**Erkl. 1820.** Das metallische Silber verbrennt erst beim Schmelzen im Sauerstoffgebläse zu Oxyd.

**Erkl. 1821.** Zu dem Schwefel besitzt das Silber grosse Affinität; beide Elemente vereinigen sich nicht nur beim Zusammenschmelzen, sondern selbst bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff (als Gas oder Lösung) verwandelt sich Silber in Schwefelsilber. Letztere Erscheinung ist unter dem Namen „Anlaufen des Silbers“ allgemein bekannt. (Siehe Band I, Erkl. 1382).

**Erkl. 1822.** Beim Erhitzen von metallischem Silber mit konzentrierter Schwefelsäure findet folgende Umsetzung statt:



<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1816.

**Antwort.** Das metallische Silber ist, wenn chemisch rein,<sup>1)</sup> ein rein weisses (das weisseste) Metall, besitzt starken Glanz („Silberglanz“) und das spezifische Gewicht 10,5. Es kristallisiert in Würfeln oder Oktaedern, sowohl wenn geschmolzene Massen desselben erstarren als auch beim Abscheiden desselben aus seinen Salzlösungen<sup>2)</sup> z. B. durch metallisches Kupfer. An Härte und Festigkeit ist es dem Golde überlegen, wird jedoch vom Kupfer darin übertroffen und besitzt die charakteristische Eigenschaft, durch Zusatz selbst geringer Mengen Kupfer eine bedeutend grössere Härte und Festigkeit anzunehmen. Hinsichtlich seiner Dehnbarkeit und Geschmeidigkeit steht es nur dem Golde nach. Es schmilzt gegen 1000° und lässt sich in der Knallgasflamme verdampfen, wobei es einen grüngelbten Dampf bildet. Beim Schmelzen absorbiert es Sauerstoff<sup>3)</sup>, ohne sich mit demselben zu verbinden, da es beim Erkalten das aufgenommene Gas wieder vollständig abgibt. Vom Sauerstoff wird es nicht oxidiert<sup>4)</sup> und selbst bei der Einwirkung von Ozon (aktivem Sauerstoff) überzieht es sich nur mit einer dünnen Schicht von Silbersuperoxyd. Mit den Halogenen verbindet es sich dagegen direkt, ebenfalls mit Schwefel.<sup>5)</sup> Gegen Säuren zeigt dasselbe folgendes Verhalten: Während Salzsäure auch bei höherer Temperatur nur wenig auf metallisches Silber einwirkt und dasselbe selbst von starker Schwefelsäure<sup>6)</sup> erst beim Erhitzen angegriffen, d. i. als Silbersulfat gelöst wird, löst es sich leicht und bereits in der Kälte selbst in verdünnter Salpetersäure.<sup>7)</sup> Von schmelzenden Alkalien und Salpeter wird dasselbe nicht verändert, weshalb es sich besonders als Material solcher Gefässe etc. eignet, in denen Alkalien oder

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1817.

<sup>2)</sup> „ „ 1818.

<sup>3)</sup> „ „ 1819.

<sup>4)</sup> „ „ 1820.

<sup>5)</sup> „ „ 1821.

<sup>6)</sup> „ „ 1822.

<sup>7)</sup> „ „ 1823.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

**Bemerkt sei hier nur:**

- 1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.**
- 2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.**
- 3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.**
- 4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem Abonnementspreise von 25 Pfg. pro Heft.**
- 5). Die Reihenfolge der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.**
- 6). Das Werk enthält Alles, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.**
- 7). Das Werk ist ein praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch für Lehrer und Examinatoren, das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch für Fachleute und Techniker jeder Art.**
- 8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.**

---

 **Das vollständige**

## **Inhaltsverzeichnis** **der bis jetzt erschienenen Hefte**

**kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.**

---

**Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.**

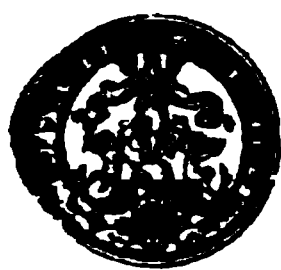
10

11

1137. Heft.

Preis  
des Heftes  
**85 Pf.**

**Chemie**  
und chemische Technologie.  
Zweiter Band.  
Forts. v. Heft 1136. — Seite 545—560



SEP 6 1892

# Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —  
mit  
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten  
erläutert durch  
**viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,**  
aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für  
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.  
zum einzig richtigen und erfolgreichen  
Studium, zur Fortthilfe bei Schularbeiten und zur rationeller Verwertung  
der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von  
**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse  
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

---

## Chemie und chem. Technologie

Zweiter Band.

Nach dem System Kleyer bearbeitet  
von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Forts. v. Heft 1136. — Seite 545—560.

**Inhalt:**

Ueber das Silber. — Ueber die Verbindungen des Silbers. — Ueber das Gold. — Ueber die Verbindungen d. Goldes.

---

Stuttgart 1892.

Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

---

# PROSPEKT.

---

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25  $\mathfrak{S}$  pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teils der mathematischen Disciplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit übrig bleibt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehalten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapital lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

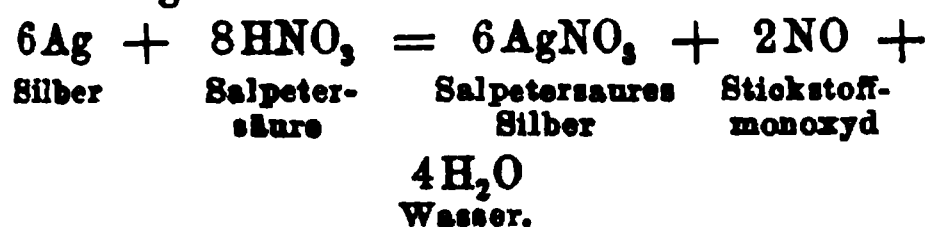
Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

**Stuttgart.**

**Die Verlagshandlung.**



**Erkl. 1823.** Die Lösung des metallischen Silbers in Salpetersäure erfolgt im Sinne der Gleichung:



Es ist zu beachten, dass metallisches Silber sich in keiner verdünnten Säure unter Wasserstoffentwicklung auflöst.

**Erkl. 1824.** Wegen der grossen Affinität des Silbers zum Schwefel darf man selbstverständlich die in den Laboratorien gebräuchlichen Silberapparate (Tiegel, Schalen u. s. w.) mit Sulfiden nicht in Berührung bringen.

**Erkl. 1825.** Das Silber lässt sich mit fast allen Metallen legieren. Wichtigkeit besitzen von diesen Legierungen nur diejenigen mit Kupfer, weil aus derselben unsere Silbermünzen bestehen, und die bei der hüttenmännischen Silbergewinnung verwandte Legierung des Silbers mit Blei.

**Frage 333.** Was ist über die Verwendung des metallischen Silbers zu bemerken?

**Erkl. 1826.** Um den Gehalt von Münzen etc. an Silber zu bestimmen, bedient man sich der Kupellation, der Titriermethode oder der Strichprobe.

Bei der Kupellation wird die vorher gewogene silberhaltige Probe mit Blei zusammengeschmolzen und auf einer mit Knochen- und Holzasche ausgefütterten Kapelle abgetrieben. Das Gewicht des hinterbleibenden Silberkorns entspricht dem Gehalte an reinem Silber.

Man kann ferner eine Probe von bestimmtem Gewichte in Salpetersäure lösen und die so erhaltene Lösung von salpetersaurem Silber mittelst einer Lösung von bekanntem Gehalt an reinem Chlornatrium fällen. Aus der zum vollständigen Abscheiden erforderlichen Kochsalzmenge berechnet sich einfach das Gewicht an reinem Silber in der untersuchten Probe (Titriermethode).

Drittens wird mit der zu untersuchenden Probe ein Strich auf den aus mattgeschliffenem Kieselschiefer bestehenden Probienstein gezogen und daneben macht man mit sog. Probiernadeln d. h. Silberlegierungen von bekanntem Gehalte vergleichsweise Striche auf dem gleichen Probienstein. Aus der mehr oder weniger weissen bezw. rothen Farbe des betr. Striches lässt sich nach hinreichender Uebung (Strichprobe) der Gehalt der Probe an Silber ziemlich genau schätzen.

Es ist aber zu beachten, dass weder die Kupellation noch die Strichprobe absolut genaue Resultate ergeben können, da das bei ersterer erhaltene Korn stets bleihaltig ist und letztere Methode eine rein subjektive ist. Die Titriermethode, weil allein exakt, giebt dagegen bei sorgfältiger Ausführung richtige Werte.

Steffen, Chemie. II.

Nitrat bis zum Schmelzen erhitzt werden sollen<sup>1)</sup>. Mit verschiedenen Metallen bildet das Silber Legierungen, von denen diejenige mit Blei in der Silbergewinnung eine wichtige Rolle spielt.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1824.

<sup>2)</sup> " " 1825.

**Antwort.** Das metallische Silber dient vorwiegend

a). zur Herstellung oder zum Prägen von Münzen,

b). als Material für allerhand Hausgerätschaften und zur Anfertigung von Schmucksachen,

c). zum Ueberziehen von Metallen („Versilbern“).

a). Wie bereits erwähnt, kann reines Silber wegen seiner geringen Härte nicht zum Prägen von Münzen<sup>1)</sup> verwendet werden, vielmehr wird eine kupferhaltige Legierung desselben benutzt, weil diese bedeutend härter ist als reines Silber. Behufs Darstellung der Silbermünzen wird metallisches Silber mit der entsprechenden Menge Kupfer in Graphittiegeln zusammengeschmolzen und die so erhaltene Legierung in besondere Formen gegossen, dann ausgewalzt, bis die den betreffenden Münzen entsprechende Dicke erreicht ist. Aus diesem Silberblech werden mittelst besonderer Durchstossapparate runde Platten von der Grösse der herzustellenden Münzen ausgeschlagen, die einzelnen Platten durch Abfeilen auf das bestimmte Gewicht gebracht und weiter „gerändelt“, indem denselben der eingezackte Rand

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1826.

**Erkl. 1827.** Der Silbergehalt silberner Gegenstände wird allgemein als Feingehalt, bei den Münzen speziell als Korn bezeichnet. Das Gesamtgewicht der Münze heisst Schrot. Früher wurde der Gehalt an Silber durch das Wort: „lötig“ ausgedrückt, wobei man das 16 Lot (älterer Bezeichnung) entsprechende Gewicht als sog. Mark zu Grunde legte und hiernach eine durch Zusammenschmelzen von 12 Loth Silber und 4 Loth Kupfer entstehende Legierung als 12lötig bezeichnete.

Diese ältere Benennung ist fast ganz verdrängt; jetzt entspricht der Feingehalt einer Münze etc. derjenigen Zahl, welche angiebt, wie viel Gewichtsteile an reinem Silber in 1000 Gewichtsteilen der betreffenden Münze enthalten sind. Der Gehalt unserer 5-, 2-,  $\frac{1}{2}$ - und  $\frac{1}{5}$ -Markstücke an reinem Silber d. i. der Feingehalt derselben ist = 900 d. h. in 1000 Gewichtsteilen der genannten Silbermünzen sind 900 Gewichtsteile metallischen Silbers und 100 Gewichtsteile Kupfer enthalten.

**Erkl. 1828.** Für Silbergeschirr, Schmucksachen etc. wird Silber von wechselndem Feingehalte verwandt, der entweder vom Staate vorgeschrieben oder durch Uebereinkunft unter den Goldschmieden festgestellt wird. In Norddeutschland wird ziemlich allgemein 12 lötiges Silber oder, was dasselbe bedeutet, Silber von einem Feingehalte = 750 verarbeitet.

**Erkl. 1829.** Schätzweise befinden sich in der Welt ungefähr Silberschmuckwaren und -geräthe, die einen Wert von 5000 Millionen Mark darstellen, während der Gesamtwert aller in Kurs befindlichen Silbermünzen die doppelte Höhe erreichen soll.

Alljährlich werden an Silber produziert ungefähr für 200 Millionen Mark, wovon auf Mexico fast die Hälfte kommt, Chile's Anteil an der Gesamtproduktion beträgt  $\frac{1}{10}$ , derjenige von Peru, Australien und Deutschland etwa je  $\frac{1}{12}$ , der Frankreichs  $\frac{1}{30}$ , während Russland und Grossbritannien je  $\frac{1}{50}$ , Skandinavien, die vereinigten Staaten und Bolivia je  $\frac{1}{200}$  produzieren.

Um ein Bild von der Silberproduktion in Deutschland zu geben, sei erwähnt, dass 1874 in Deutschland 80 Tonnen gewonnen wurden, wovon auf Westfalen, Rheinprovinz und Hessen-Nassau zusammen  $\frac{1}{3}$ , auf Sachsen und Hannover zusammen  $\frac{1}{4}$  und der Rest auf Schlesien entfällt.

erteilt wird. Vor der weiteren Verarbeitung werden diese Platten in besonderen Muffeln nochmals geglüht, um das in jenen enthaltene Kupfer oberflächlich zu oxydieren. Hierauf bringt man die Platten noch glühend in mit verdünnter Schwefelsäure gefüllte Beiztonnen, um das auf der Oberfläche gebildete Kupferoxyd zu entfernen und den Platten die reine weisse Farbe des Silbers wieder zu verleihen. Nach dem Abwaschen und Trocknen werden dieselben schliesslich geprägt.<sup>1)</sup>

b). Zu Silbergeschirr und Schmuckwaaren wird ebenfalls eine mehr oder weniger kupferreiche Legierung benutzt, welche man durch Giessen, Walzen etc. in die entsprechende Form bringt.<sup>2)</sup>

c). Metallisches Silber als solches findet beim Versilbern auf trockenem Wege Anwendung, indem man entweder die zu versilbernden Gegenstände mit einem leichtflüssigen Silberamalgam bestreicht und die so vorbereiteten Gegenstände ausglüht, wobei das Quecksilber aus dem Silberamalgam entweicht, während Silber als festhaftender Ueberzug zurückbleibt, oder, wie es namentlich beim Versilbern von Kupferblech geschieht, indem man auf die zuvor gereinigte Oberfläche (des Kupfers) eine Silbernitratlösung bringt, wodurch sich ein dünner Ueberzug von Silber auf dem Kupfer niederschlägt, dann auf diese Schicht eine dünne Silberplatte presst, beide glüht und schliesslich auswalzt. Letzterer Prozess führt die Bezeichnung „Plattieren“, während die erstgenannte Operation „Versilberung im Feuer“ oder „Feuerversilberung“ genannt wird. Von diesen Versilberungsmethoden sind diejenigen auf kaltem, nassem und galvanischem Wege zu unterscheiden, welche weiter unten beim Chlorsilber bzw. salpetersauren Silber besprochen werden.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1827.

<sup>2)</sup> „ die Erkl. 1828 und 1829.

## 132). Ueber die Verbindungen des Silbers.

**Frage 334.** Was ist im allgemeinen über die chemischen Verbindungen des Silbers anzuführen?

**Antwort.** Abgesehen von den Oxyden<sup>1)</sup> bildet das Silber nur solche Verbindungen,

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1830.

**Erkl. 1830.** Ausser dem Silberoxyd =  $\text{Ag}_2\text{O}$  sind noch ein sauerstoffärmeres Oxyd, das Silberoxydul =  $\text{Ag}_4\text{O}$ , und ein sauerstoffreicheres Oxyd, das Silbersuperoxyd =  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ , bekannt. Diese beiden Oxyde besitzen jedoch keinerlei praktische Bedeutung.

**Erkl. 1831.** Die zwischen den Silberverbindungen und den Kupfer- bzw. Quecksilberoxydulverbindungen bestehende Aehnlichkeit spricht sich besonders in den Chloriden aus. Das Chlorsilber, Kupferchlorür und Quecksilberchlorür sind in Wasser unlöslich. Auf Grund der zwischen den Silber-, Kupferoxydul- und Quecksilberoxydulverbindungen vorhandenen Verwandtschaft hat man den ersteren wohl auch die den beiden letzteren entsprechenden chemischen Formeln gegeben, indem man in Analogie mit dem Kupferchlorür =  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und dem Quecksilberchlorür =  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  die chemische Formel für Chlorsilber =  $\text{Ag}_2\text{Cl}_2$  schrieb d. h. die gewöhnliche ( $\text{AgCl}$ ) verdoppelte und die gleiche Verdoppelung der Formeln auch für alle analogen einwertigen Elemente oder eine einwertige Gruppe enthaltenden Silberverbindungen durchführte.

die dem Typus  $\text{Ag m}^{\text{I}}$  bzw.  $\text{Ag}_2 \text{m}^{\text{II}}$  entsprechen, worin unter  $\text{m}^{\text{I}}$  einwertige Elemente oder Gruppen, unter  $\text{m}^{\text{II}}$  zweiwertige Elemente oder Gruppen verstanden werden. Man bezeichnet diese Silberverbindungen als Silberoxydverbindungen; dieselben sind den Kupferoxydulverbindungen<sup>1)</sup> und Quecksilberoxydulverbindungen in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten nahe verwandt.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1831.

**Frage 335.** Welche Silberverbindungen sind von besonderer Wichtigkeit, was ist über ihre Gewinnung, Eigenschaften und Verwendung bemerkenswert?

**Erkl. 1832.** Das Silberoxydul =  $\text{Ag}_4\text{O}$  entsteht beim Erhitzen gewisser organischer Salze im Wasserstoffstrome bei  $100^\circ$  und wird durch Zusatz von Kalilauge zu dem in Wasser gelösten Rückstande erhalten. Es bildet einen braunen, beim Trocknen schwarzen Niederschlag und zerfällt leicht in Oxyd =  $\text{Ag}_2\text{O}$  und metallisches Silber.

**Erkl. 1833.** Das Silbersuperoxyd soll in reiner Form durch Einwirkung eines galvanischen Stroms auf Silbernitratlösung entstehen, wobei es sich am positiven Strome in Form schwarzer metallglänzender Blättchen abscheidet, während am negativen Pol Silber zur Ablagerung gelangen soll.

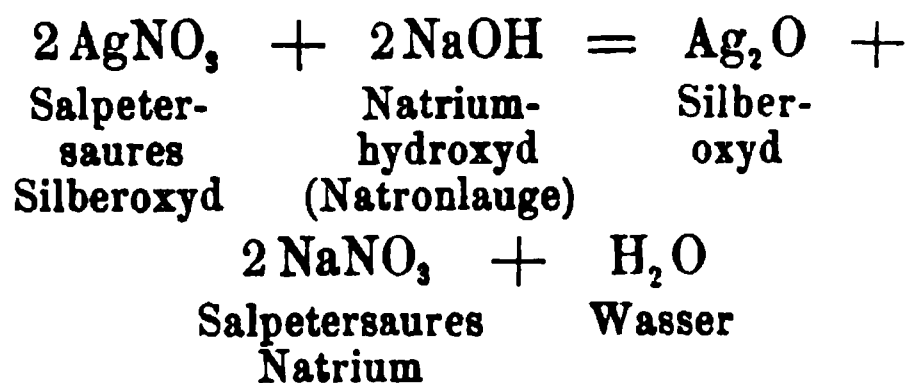
**Erkl. 1834.** Das Silberhydroxyd =  $\text{AgOH}$  ist nicht bekannt. Es ist aber zu beachten, dass Silberoxyd in Gegenwart von Wasser genau so reagiert wie beispielsweise Natronlauge. Dieser Umstand und die Eigenschaft des Oxydes, dem Wasser alkalische Reaktion zu erteilen, lassen die Existenz eines Silberhydroxyds =  $\text{AgOH}$  wenigstens in Lösung nicht ausgeschlossen erscheinen.

**Erkl. 1835.** Das Silberoxyd ist eine starke Base setzt sich mit den Säuren unter Bildung

**Antwort.** Besondere Wichtigkeit beanspruchen die folgenden Silberverbindungen:

- 1). Silberoxyd =  $\text{Ag}_2\text{O}$
- 2). Salpetersaures Silber(oxyd) =  $\text{AgNO}_3$
- 3). Chlorsilber =  $\text{AgCl}$
- 4). Bromsilber =  $\text{AgBr}$
- 5). Jodsilber =  $\text{AgJ}$
- 6). Schwefelsilber =  $\text{Ag}_2\text{S}$
- 7). Schwefelsaures Silberoxyd =  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$

1). Das Silberoxyd<sup>1)</sup> =  $\text{Ag}_2\text{O}$  wird am einfachsten auf Zusatz von Natron- oder Kalilauge zu einer Lösung von salpetersaurem Silber erhalten, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet<sup>2)</sup>:

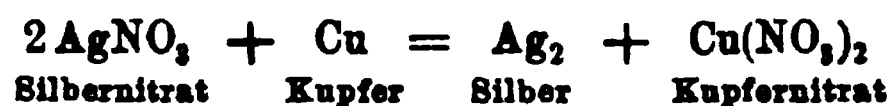


<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1832–1833.

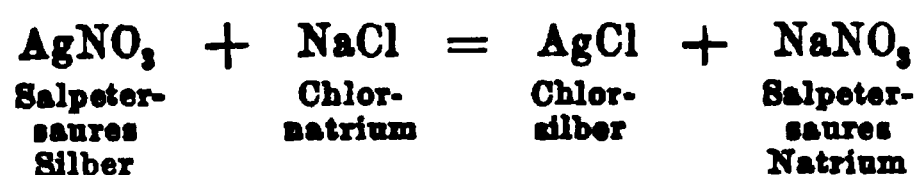
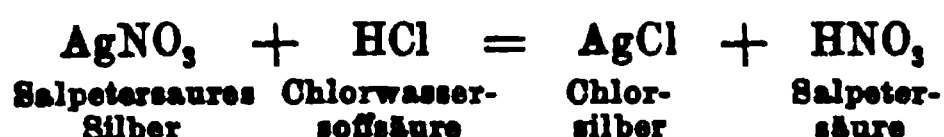
<sup>2)</sup> „ Erkl. 1834.

der betreffenden Salze um. — Für die im Wasser löslichen Silbersalze z. B. Silbernitrat gelten allgemein die nachstehenden Reaktionen. In einer wässrigen Auflösung von salpetersaurem Silber =  $\text{AgNO}_3$  erzeugt:

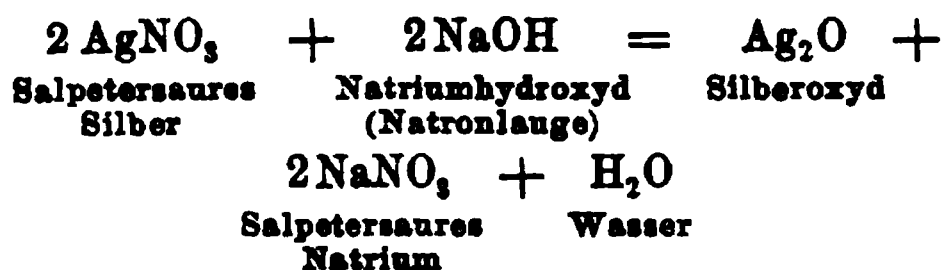
1). Kupfermetall z. B. Kupferblech eine Abscheidung von weissem bis grauem metallischem Silber entsprechend der Gleichung:



2). Chlorwasserstoffsäure und lösliche Chloride einen weissen (käsigen) Niederschlag von Chlorsilber entsprechend den Gleichungen:

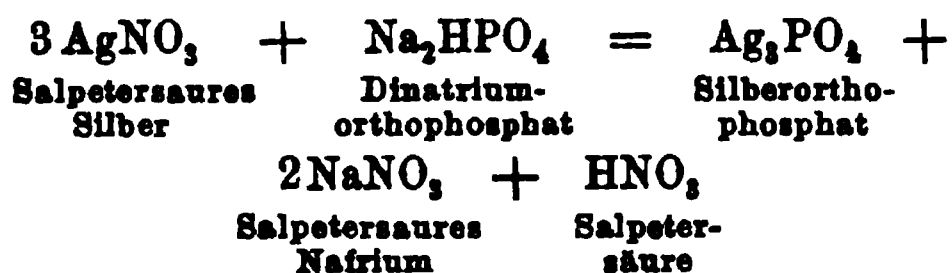


3). Natron- oder Kalilauge Abscheidung von graubraunem Silberoxyd gemäss der Gleichung:



Ammoniumhydroxyd erzeugt den gleichen Niederschlag, welcher sich jedoch im überschüssigen Fällungsmittel löst.

4). Dinatriumphosphat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) einen gelben in Salmiakgeist und Salpetersäure leicht löslichen Niederschlag von Silberorthophosphat:



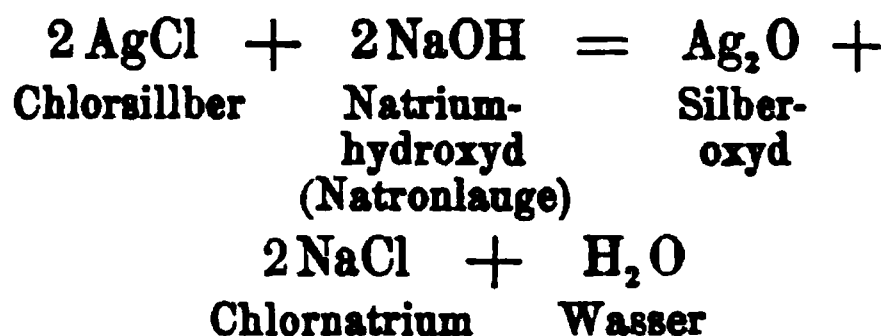
5). Schwefelwasserstoff einen Niederschlag von schwarzem Schwefelsilber:



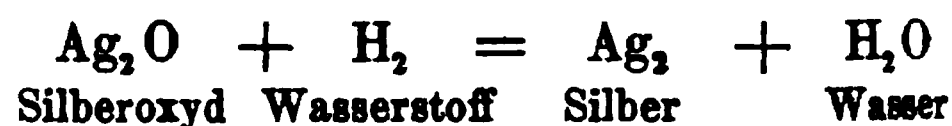
**Erkl. 1836.** 1 Teil Silbernitrat löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in  $\frac{1}{2}$  Teil Wasser und in 4 Teilen Alkohol.

**Erkl. 1837.** Das salpetersaure Silber kommt gewöhnlich nicht in Kristallen in den Handel, sondern in Form von kleinen gegossenen Stäbchen. Letztere werden in der Weise hergestellt, dass man das kristallisierte Salz bei möglichst niedriger Temperatur bis zum ruhigen Fliessen schmilzt und nun die geschmolzene Masse in die sogenannte Lapisform giesst. Aus kupferfreiem Silber dargestelltes Salz liefert, falls

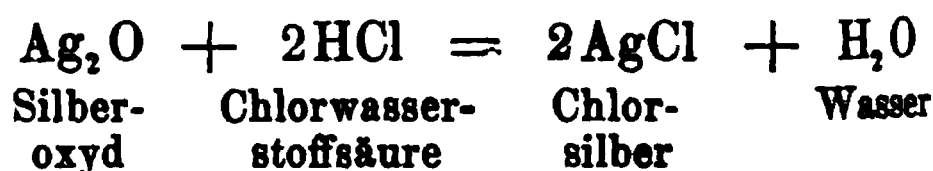
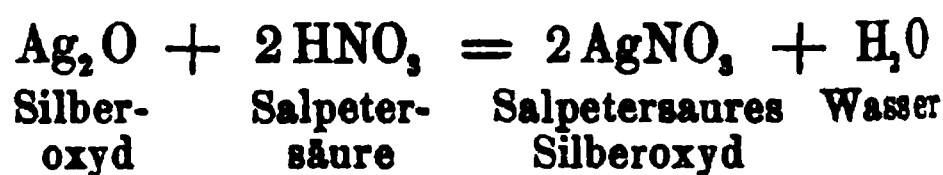
Auch beim langsamen Eintragen von Chlorsilber in kochende Natronlauge entsteht dasselbe gemäss der Gleichung:



Dasselbe<sup>1)</sup> scheidet sich als amorpher, dunkelbrauner Niederschlag aus, ist in Wasser, wenn auch nur wenig, löslich, wobei es demselben alkalische Reaktion verleiht, zersetzt sich äusserst leicht schon beim Erhitzen auf  $250^\circ$  in seine Bestandteile und wird von Wasserstoff bereits bei  $100^\circ$  reduziert entsprechend der Gleichung:



Von Säuren wird es in die entsprechenden Salze übergeführt, so z. B. von Salpetersäure in (lösliches) salpetersaures Silberoxyd, von Salzsäure in (unlösliches) Chlorsilber gemäss den Gleichungen:



In Salmiakgeist löst es sich leicht, besonders wenn es frisch gefällt ist, und beim Verdunstenlassen einer solchen Lösung scheidet sich eine Doppelverbindung desselben mit Ammoniak ( $= \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$ ) aus, welche schon im feuchten Zustande leicht, nach dem Trocknen aber selbst bei der geringsten Berührung mit grosser Heftigkeit explodiert (sog. *Berthollet'sches Knallsilber*).

2). Das salpetersaure Silber(oxyd) oder Silbernitrat<sup>2)</sup> =  $\text{AgNO}_3$  wird durch Auflösen von metallischem Silber in schwach verdünnter Salpetersäure und durch Eindampfen der so erhaltenen Lösung

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1835.

<sup>2)</sup> „ „ 1835.



es beim Schmelzen nicht zu hoch erhitzt wurde, rein weisse Stäbchen, während letztere andererseits grün bzw. grau gefärbt sind in Folge beigemengten Kupfersalzes oder metallischen Silbers, welches sich aus dem salpetersauren Salz bei höherer Temperatur leicht bildet. Zu erwähnen ist, dass die so gewonnenen Stäbchen sehr leicht zerbrechlich sind, da geschmolzenes Nitrat kristallinisch erstarrt und in Folge dessen ein leichtes Zerschlagen jener Stäbchen bedingt wird. Man kann diesen Uebelstand zwar durch Beimengen geringer Mengen Chlorsilber zu der geschmolzenen Masse beseitigen, erhält aber auf diese Weise ein chlorhaltiges und für viele Zwecke nicht mehr verwendbares Präparat.

In Form von Stängelchen, welche meist von einer Hülse umgeben werden, bildet das salpetersaure Silber den Höllenstein oder (in lateinischer Uebersetzung) lapis infernalis der Apotheken. Dieser dient in der Medizin als Aetzmittel für gewisse Wunden, da er die Wucherungen im Fleisch zu zerstören vermag.

**Erkl. 1838.** Zu erwähnen ist, dass man beim Arbeiten mit salpetersaurem Silber sowohl in fester Form als auch in Lösung äusserst vorsichtig sein muss, da dasselbe in Berührung mit der Haut rasch reduziert wird und als äusserst fest haftende schwarze Schicht von abgeschiedenem Silber die Haut bedeckt.

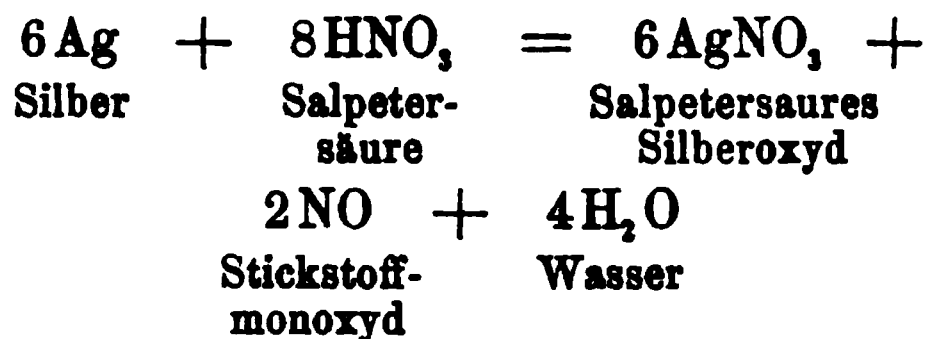
**Erkl. 1839.** Auf der leichten Reduzierbarkeit des salpetersauren Silbers durch organische Bestandteile oder am Lichte beruht auch dessen Verwendung zur Bereitung sogenannter waschechter oder unauslöschlicher Tinten.

Eine derartige früher viel benutzte Zeichentinte besteht aus zwei Lösungen, einer solchen, die Pyrogallussäure in alkoholisch-wässriger Lösung enthielt und einer zweiten, welche durch Auflösen von Silbernitrat in Wasser unter Zusatz von arabischem Gummi dargestellt war. Mit der ersteren wurde die betreffende Stelle eines Stoffes befeuchtet und auf diese mittelst der Silbernitratlösung geschrieben. Die organische Substanz bewirkt hierbei rasche Zersetzung (Reduktion) des Silbernitrats unter Abscheidung von metallischem Silber, welches in schwarzer fest haftender Farbe die Schriftzüge wiedergibt.

In neuer Zeit verwendet man zum Befeuchten („Grundieren“) eine mit arabischem Gummi verdickte Sodalösung und beschreibt nach dem Trocknen die betreffende Stelle mit einer einfachen Auflösung von salpetersaurem Silber. Am Lichte wird letzteres schnell reduziert und gibt deutlich die Schriftzüge wieder, während gleichzeitig die bei der Reduktion entstehenden Stickstoffoxyde durch die auf dem Stoffe fixierte Soda neutralisiert werden und so eine Beschädigung des Stoffes vermieden wird.

**Erkl. 1840.** Das salpetersaure Silber findet hauptsächlich zum Versilbern von Glas Verwendung. Man benutzt allgemein für diesen

dargestellt. Seine Bildung erfolgt hierbei im Sinne der Gleichung:



Aus Wasser kristallisiert dasselbe in grossen farblosen wasserfreien rhombischen mit salpetersaurem Kalium ( $\text{KNO}_3$ ) isomorphen Tafeln. In Wasser, auch in Alkohol, ist es leicht löslich.<sup>1)</sup> In völlig reinem Zustande verändert es sich, auch am Lichte, nicht, während bei Anwesenheit geringer Mengen organischer Substanz (Staub) Zersetzung eintritt, indem das Nitrat unter Sauerstoffabgabe die organische Substanz, besonders leicht am Lichte, oxidiert und hierbei zu metallischem Silber reduziert wird, welches seinerseits die Schwarzfärbung des Nitrates bedingt. Es schmilzt unzersetzt bei  $218^\circ$  und erstarrt alsdann beim Erkalten zu einer strahlig-kristallinischen Masse. Bei beginnender Glühhitze wird es in Metall, Sauerstoff und Stickstoffoxyde zerlegt.

Das salpetersaure Silber findet vielfache Anwendung; so dient es unter anderem

- 1). in der Medizin zum Beizen und Aetzen von Wunden [als sog. Höllenstein]<sup>2)</sup>,
- 2). zur Bereitung<sup>3)</sup> waschechter Tinten,<sup>4)</sup>
- 3). als Material zum Versilbern<sup>5)</sup> bestimmter Gegenstände,
- 4). in den Laboratorien<sup>6)</sup> als Reagens auf Haloidsalze, Halogenwasserstoffsäuren, Phosphorsäure u. s. w.<sup>7)</sup>

3). Das Chlorsilber oder Silberchlorid  $= \text{AgCl}$  entsteht allgemein auf Zusatz von Salzsäure oder der Lösung eines

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1836.

<sup>2)</sup> „ „ 1837.

<sup>3)</sup> „ „ 1838.

<sup>4)</sup> „ „ 1839.

<sup>5)</sup> „ „ 1840.

<sup>6)</sup> „ „ 1841.

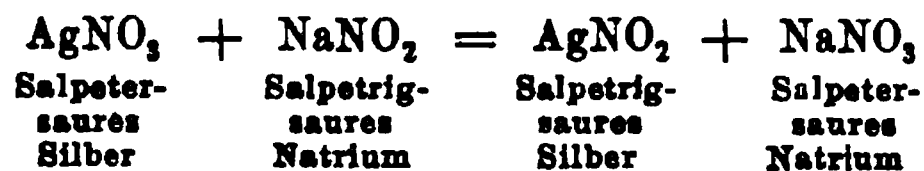
<sup>7)</sup> „ „ 1842 u. 1843.

Zweck eine mit Ammoniak bis zum Verschwinden des Niederschlages versetzte Auflösung von Silbernitrat, welcher leicht reduzierende organische Substanzen z. B. Aldehyd, Milchzucker oder Weinsäure etc. beigemischt werden. Das durch Reduktion infolge gleichzeitiger Oxydation der organischen Substanzen gebildete Silber schlägt sich alsdann als gleichmässiger glänzender Metallspiegel nieder. Auf diese Weise lässt sich sowohl Hohlglas als auch Glas in Platten versilbern. Wegen der grossen Schädlichkeit, welche die Spiegelfabrikation bei Verwendung der Amalgame für die Arbeiter bedingt, werden vielfach jetzt derartige Silber Spiegel hergestellt, wobei man den Silberbeschlag zum Schutze noch mit einem Lackfirnis überzieht.

**Erkl. 1841.** In den Laboratorien bildet das Silbernitrat eins der am häufigsten benutzten Reagentien. Seine Lösungen in Wasser dienen nicht nur zum Erkennen und zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Halogenwasserstoffsäuren und der in Wasser löslichen Haloidsalze, sondern auch zur Erkennung der Phosphorsäuren: Orthophosphorsäure, Pyrophosphorsäure und Metaphosphorsäure, von denen die zwei letzteren in neutraler Lösung weisse Niederschläge liefern, während die Orthophosphorsäure in neutraler Lösung mit dem genannten Reagens unter Bildung eines gelben Niederschlags reagiert (siehe Erkl. 1835).

**Erkl. 1842.** Indirekt findet das salpetersaure Silber eine massenhafte Verwendung für photographische Zwecke, doch wirkt es hierbei nicht als solches, sondern es wird zunächst in Haloidsalz verwandelt, wie weiter unten noch ausführlich beschrieben wird. Nach statistischen Berechnungen soll der Consum an Silbernitrat für rein photographische Zwecke jährlich im Durchschnitt 30 000 000 Mark betragen.

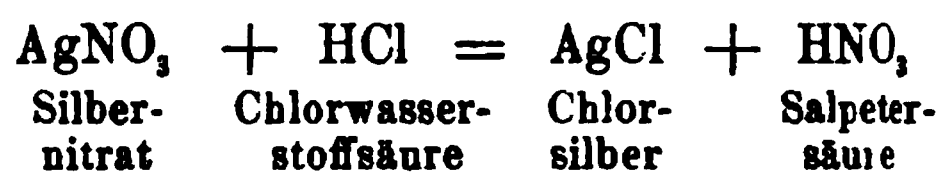
**Erkl. 1843.** Auch das salpetrigsaure Silber =  $\text{AgNO}_2$  ist bekannt. Man erhält dasselbe zweckmässig beim Vermischen mässig konzentrierter lauwarmer Lösungen von salpetersaurem Silber und Natriumnitrit, wobei es sich durch doppelte Umsetzung entsprechend der folgenden Gleichung bildet:



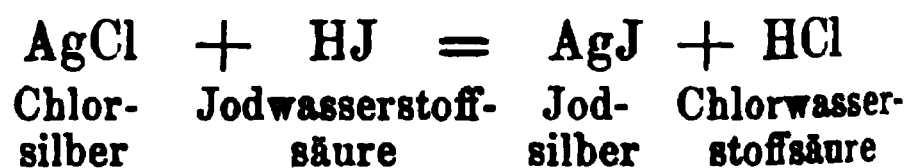
Dasselbe bildet ein gelblich-weisses kristallinisches Pulver und findet in der organischen Chemie vielfache Verwendung.

**Erkl. 1844.** Auf der Zersetzung der Haloidsalze des Silbers durch das Sonnenlicht bzw. alle Lichtsorten, welche violette und ultraviolette Lichtstrahlen enthalten, beruht die Photographie. Bei photographischen Aufnahmen wird an erster Stelle ein „Negativ“

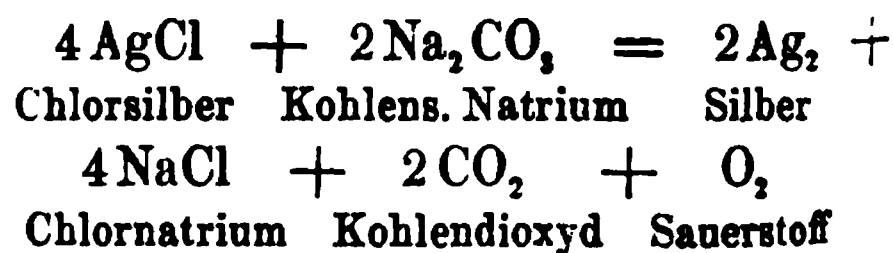
(löslichen) Chlorides zu Silbersalzlösung z. B. beim Eingiessen von Salzsäure in eine Silbernitratlösung entsprechend der Gleichung:



Hierbei scheidet sich dasselbe als weisser käsiger Niederschlag aus. In Wasser ist es so gut wie unlöslich, in konzentrierter Salzsäure sowie in Kochsalz-, Chlorkalium- und Salmiaklösung ist es etwas löslich und beim Erkalten seiner heissen Lösungen in konzentrierter Salzsäure scheidet es sich in Oktaedern aus. Von Salmiakgeist, Cyankalium und unterschwefligsaurem Natrium wird es dagegen leicht gelöst. Der feuchte käsige Niederschlag lässt sich bei Abschluss von Licht zu schweren weissen Klumpen trocknen, am Licht färbt er sich ziemlich rasch zunächst violett, dann schwarz, indem unter Reduktion Chlorür bzw. metallisches Silber gebildet wird. Auf dieser Eigenschaft des Chlorides, unter dem Einfluss des Lichtes, sich zu verändern, beruht seine Anwendung in der Photographie. Bei 260° schmilzt es zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer hornartigen weichen Masse erstarrt, die sich mit dem Messer schneiden lässt („Hornsilber“). Von Säuren, selbst konzentrierten, wird es nicht verändert, nur von wässriger Jodwasserstoffsäure wird es in Jodsilber verwandelt, neben welchem Chlorwasserstoffsäure entsteht:



Gegen Alkalien zeigt es folgendes Verhalten: Von heisser Kali- und Natronlauge wird es in Silberoxyd verwandelt, von kohlensauren Alkalien wird es beim Schmelzen zu Metall reduziert, entsprechend der Gleichung:





hergestellt, indem man eine sorgfältig gereinigte Glasplatte auf der einen Seite gleichmässig mit Collodium überzieht, in welchem Haloidsalze der Alkali- bzw. Erdalkalimetalle enthalten sind. Nach dem Trocknen ist die Platte mit einer dünnen Collodiumschicht bedeckt, welche die betreffenden Haloidsalze enthält; man legt nun erstere in eine Auflösung von Silbernitrat („Silberbad“), wodurch innerhalb des Collodiumhäutchens fein verteiltes Halogensilber zur Abscheidung gelangt, welches durch die Einwirkung des Alkali- bzw. Erdalkalihaloidsalzes auf das Silbernitrat entstanden ist. Die so präparierte Platte wird darauf in der Dunkelkammer oder nach lateinischer Bezeichnung camera obscura den von einem belichteten Gegenstande ausgehenden Strahlen ausgesetzt („Aufnahme“), wobei entsprechend der stärkeren oder geringeren Intensität der die Platte treffenden Strahlen die Silberhaloide mehr oder weniger verändert werden, so dass ein „Negativ“ oder „negatives Bild“ des betr. Gegenstandes erhalten wird, auf welchem die hellsten Teile des letzteren am dunkelsten und umgekehrt die dunkelsten am hellsten erscheinen. An den dunkelgefärbten Partien der Platte ist das Halogensilber derartig verändert, dass es beim darauffolgenden Eintauchen in Pyrogallussäurelösung oder Eisenvitriollösung („Entwicklungsbad“) vollständig zu fein verteiltem metallischen Silber reduziert wird. Darauf wird die Platte in eine Cyankaliumlösung hineingelegt, um die vom Lichte nicht veränderten Haloidsalze des Silbers aufzulösen („Fixierung“). Das so „fixierte“ auch am Licht nicht mehr veränderliche Negativ wird schliesslich „copiert“, indem man ersteres in besonderen Rahmen auf lichtempfindliche Papiere legt und der Einwirkung des Tageslichtes einige Zeit aussetzt („exponiert“). Das genannte lichtempfindliche Papier bereitet man sich durch Ueberziehen von Papier auf der einen Seite mit einer dünnen Albuminschicht, der Kochsalz beigemischt ist, und durch Auflegen dieses Albuminpapiers auf eine Silbernitratlösung, um innerhalb der Albuminschicht fein verteiltes Chlorsilber niederzuschlagen. Unter dem negativen Bilde im Copierrahmen dem diffusen Tageslichte ausgesetzt, wird dasselbe unter den hellen Stellen des ersteren stärker zersetzt d. i. intensiver geschwärzt, so dass auf dem Albuminpapier ein positives Bild entsteht, welches hell und dunkel in der gleichen Verteilung enthält, wie der betreffende photographisch aufgenommene Gegenstand. Man entfernt schliesslich aus dem so gewonnenen positiven Bilde das nicht veränderte Chlorsilber durch Behandlung mit einer Natriumthiosulfatlösung und befestigt das fertige Positiv auf Carton etc. durch Aufkleben.

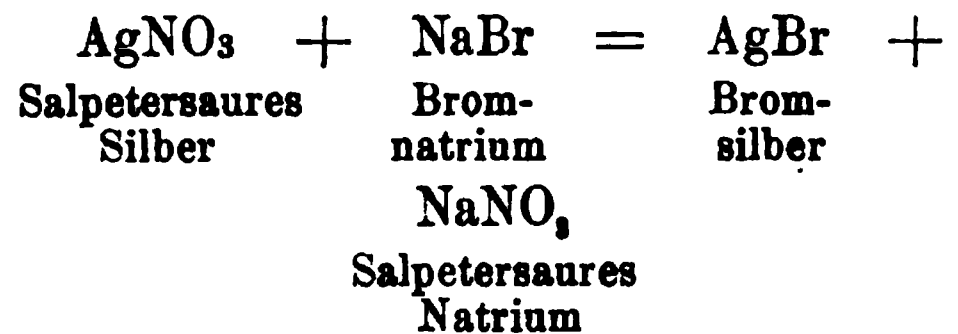
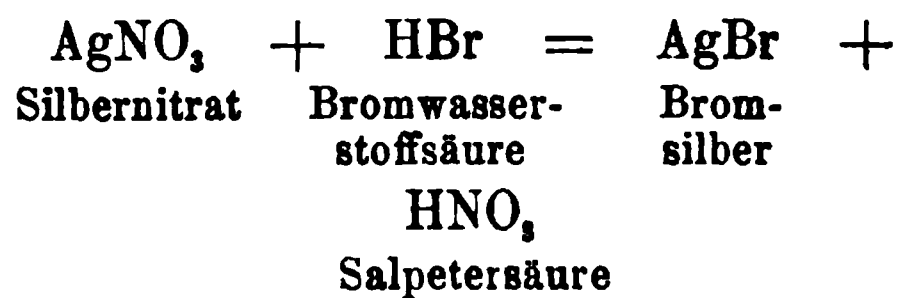
Das sind im Kurzen die bei der Photographie in Frage kommenden chemischen Prozesse; auf die Einzelheiten, besonders auf die Momentphotographie, Chromographie d. i. Photographie in den natürlichen Farben u. s. w. kann hier nicht eingegangen, vielmehr muss

In trockenem Zustande absorbiert es reichlich Ammoniakgas, mit dem es sich zu der Verbindung:  $2\text{AgCl} + 3\text{NH}_3$  vereinigt.

Das Chlorsilber findet unter anderem Verwendung

- 1). In der Photographie neben Jod- und Bromsilber,
- 2). zur Herstellung von reinem Silber,
- 3) bei der sog. kalten und warmen Versilberung.

4). Das Bromsilber oder Silberbromid =  $\text{AgBr}$ , welches in seinem allgemeinem Verhalten dem Chlorsilber gleicht, wird auf Zusatz von Bromwasserstoffsäure oder der wässrigen Lösung eines (löslichen) Bromids zu Silbernitratlösung am einfachsten gewonnen, wobei es sich im Sinne der Gleichungen:



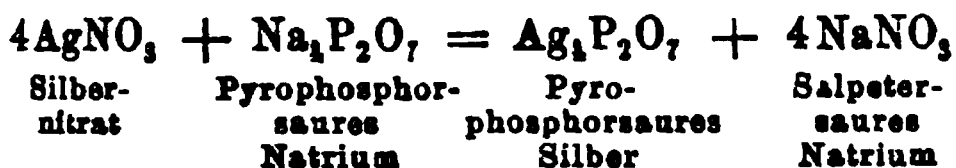
bildet. Dasselbe scheidet sich in schwach gelblichen käsigen Flocken aus und lässt sich durch Auflösen in Bromwasserstoffsäure und Erkaltenlassen einer so erhaltenen Lösung in oktaedrischen Kristallen gewinnen. In seinen chemischen Eigenschaften gleicht es völlig dem Chlorsilber, nur ist es in Salmiakgeist bedeutend schwieriger löslich als dieses und vermag kein Ammoniakgas zu absorbieren. Wichtig ist ferner, dass es beim Erhitzen in einer Chloratmosphäre sein Brom verliert und in Chlorsilber übergeht, welche Eigenschaft benutzt wird, um Bromwasserstoffsäure bzw. Bromide neben Chlorwasserstoffsäure bzw. Chloriden gewichtsanalytisch zu bestimmen. Das Bromsilber findet in der Photographie<sup>1)</sup> Verwendung.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1844.

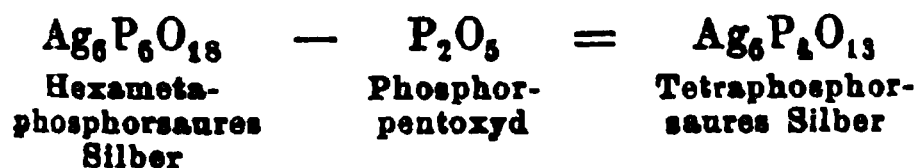


Reagens benutzten Dinatriumphosphat =  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Dasselbe besitzt gelbe Farbe.

2). Pyrophosphorsaures Silber =  $\text{Ag}_2\text{P}_2\text{O}_7$  wird durch Doppelzersetzung zwischen wässrigen Lösungen von Silbernitrat und Natriumpyrophosphat als weisser Niederschlag erhalten, dessen Bildung im Sinne der Gleichung erfolgt:

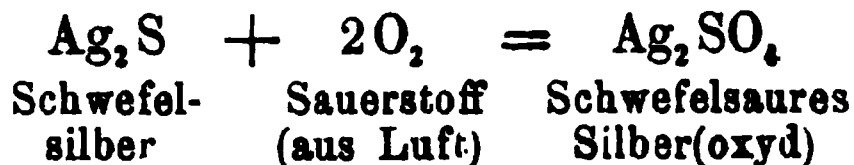


3). Metaphosphorsaures Silber bildet sich beim Fällen einer Lösung von metaphosphorsaurem Alkali mit einer solchen von salpetersaurem Silber, besitzt weisse Farbe und soll nach *Rose* die Zusammensetzung:  $\text{Ag}_6\text{P}_4\text{O}_{14}$  haben. Eine derartige Verbindung kann man sich durch Austritt von 1 Mol. Phosphorpentoxyd aus zuvor gebildetem hexametaphosphorsaurem Silber ( $\text{Ag}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ ) entstanden denken:

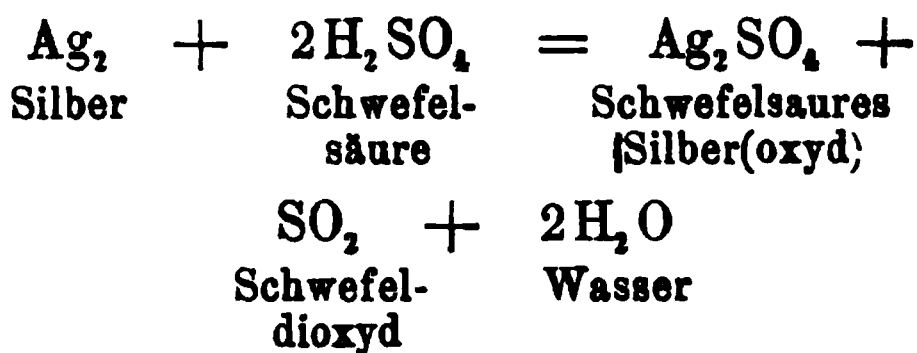


**Erkl. 1850.** Die Silbersalze der Arsen-, Antimon- und Borsäuren haben keinerlei praktische Bedeutung.

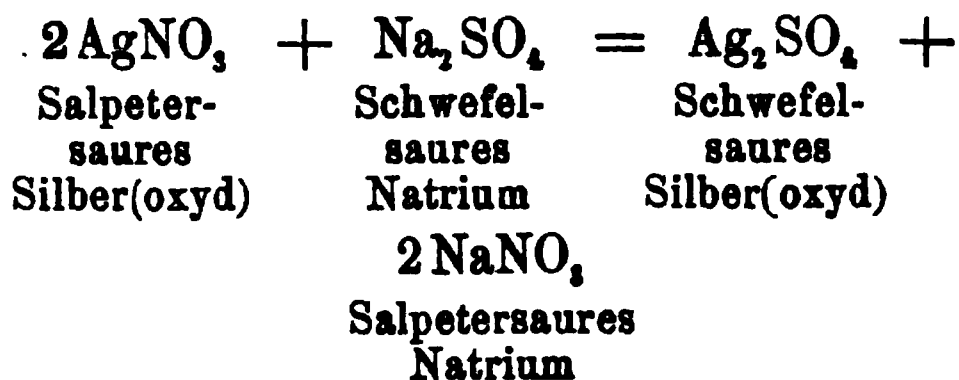
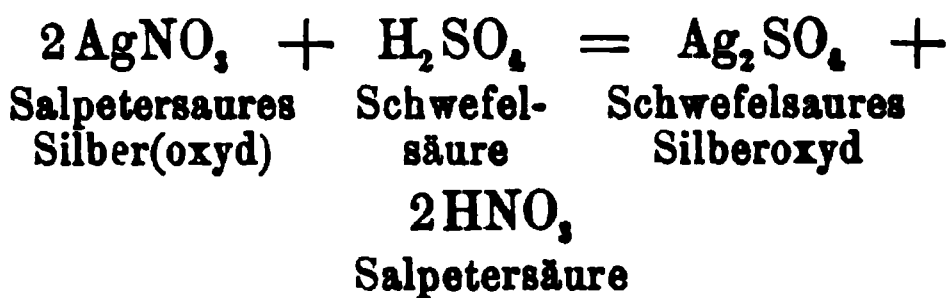
selbst von Salpetersäure nur schwierig aufgelöst wird und beim vorsichtigen Glühen an der Luft in Silbersulfat =  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  übergeht:



7). Das schwefelsaure Silber(oxyd) oder Silbersulfat =  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , welches durch Oxidation von Schwefelsilber, wie unter 6) angegeben, entsteht, wird ferner durch Behandeln von metallischem Silber mit konzentrierter Schwefelsäure bei höherer Temperatur entsprechend der Gleichung:



erhalten und scheidet sich auch direkt auf Zusatz von Schwefelsäure oder Alkalisulfatlösung zu einer konzentrierten Silbernitratlösung aus, wobei es im Sinne der folgenden Gleichungen durch doppelte Umsetzung sich bildet:



Aus heissen konzentrierten besonders salpetersäurehaltigen Lösungen kristallisiert es wasserfrei in kleinen glänzenden rhombischen Prismen, die mit Natriumsulfat isomorph sind. In Wasser ist es ziemlich schwer löslich, von Salmiakgeist wird es leicht aufgenommen und aus solchen Lösungen scheiden sich beim Eindampfen wasserfreie tetragonale farblose Kristalle von der Zusammensetzung:  $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 4\text{NH}_3$  aus. In trockenem Zustande absorbiert

es Ammoniakgas, wobei es 2 Moleküle des letzteren aufnimmt.

Das schwefelsauere Silber spielt eine wichtige Rolle bei der Trennung des Silbers vom Golde durch die sogenannte Affinierung.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1849 und 1850.

### III. Ueber das Gold.

Symbol = Au. Atomgewicht = 196. Dreiwertig.

**Frage 336.** Was ist über das natürliche Vorkommen des Goldes zu bemerken?

**Erkl. 1851.** Das Gold ist, wie das Silber, schon in vorgeschichtlicher Zeit bekannt gewesen. Von den alten Aegyptern wurde hauptsächlich in Nubien, dessen Name mit der ägyptischen Bezeichnung: nub = Gold zusammenhängt, dieses Metall gewonnen und bei den alten Phöniziern bildete dasselbe eins der wichtigsten Handelsprodukte.

**Erkl. 1852.** Das in der Natur auf ursprünglicher Lagerstätte befindliche Gold führt die Bezeichnung: Berggold, während das von sekundärer Lagerstätte Seifen- oder Waschgold genannt wird.

**Erkl. 1853.** Das Schrifterz besitzt die Zusammensetzung:  $\text{AuAgTe}_2$ . Der Nagyagit oder das Blättertellur enthält hauptsächlich Gold, Blei und Kupfer. Ersteres kristallisiert in kleinen schriftartig angeordneten monoklinen Nadeln, letzterer bildet rhombische Kristalltafeln.

**Erkl. 1854.** Am meisten Gold wird zur Zeit produziert in Australien, Kalifornien, Mexico, Brasilien, Chile, Peru, Westafrika, im Kaplande, in Sibirien und am Ural; von geringer Bedeutung sind jetzt Ungarn und Siebenbürgen.

**Antwort.** Das Gold<sup>1)</sup> kommt natürlich meist in gediegenem Zustande vor und zwar stets mit Silber legiert, dessen Gehalt 6—16 % beträgt. Es findet sich teils auf ursprünglicher Lagerstätte<sup>2)</sup> in stets quarzhaltigem Gestein entweder als aus Würfeln oder Oktaedern bestehende kristallinische Masse oder drahtförmig, in Platten etc., teils auf sekundärer Lagerstätte als Staub oder in Körnern, Blättchen u. s. w. im Sande der Flüsse, dem von Flüssen angeschwemmten trocknen Lande, welches aus den vom Wasser zertrümmerten und weggeschwemmten Gebirgsmassen besteht, zum Teil in der Nähe der Gebirge, zum Teil in grösserer Entfernung von den letzteren zur Ablagerung gelangt. Vererzt kommt das Gold nur selten vor, meist in Verbindung mit Tellur und Silber, wie im Schrifterz<sup>3)</sup> oder Sylvanit. Schliesslich bildet es einen nie fehlenden Bestandteil der meisten Silber-, Blei- und Kupfererze und ist auch im Meerwasser nachgewiesen worden.

Das Gold kommt mithin sehr verbreitet, aber stets nur in geringen Mengen vor.<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1851.

<sup>2)</sup> „ „ 1852.

<sup>3)</sup> „ „ 1853.

<sup>4)</sup> „ „ 1854.

**Frage 337.** Auf welche Weise wird das Gold gewonnen?

**Antwort.** Die Goldgewinnung ist verschieden nach dem jeweiligen

**Erkl. 1855.** Um die Erze nass aufzubereiten, werden dieselben zunächst auf besonderen Pochwerken zerkleinert und hierauf zermahlen. Nur aus dem sehr fein zermahlenen Material lässt sich das Gold mit Quecksilber vollständig extrahieren.

**Erkl. 1856.** Sind der goldhaltigen Bergart gleichzeitig Golderze, also hauptsächlich Schwefel- oder analoge Verbindungen des Goldes beigemischt, so findet vor der Extraktion eine sog. Röstung statt und zwar deshalb, weil durch diesen Prozess die Schwefel-, Tellur- und ähnliche Verbindungen unter Abscheidung von freiem Gold zerlegt werden, welches sich weiter mittelst Quecksilbers leicht extrahieren lässt.

**Erkl. 1857.** Auch durch anhaltende Behandlung der Golderze enthaltenden Bergart mit einem Gemenge von Kochsalz, Kupferchlorid bei Gegenwart von Eisen und Wasser werden erstere zerlegt, indem sie Halogenverbindungen des Goldes liefern, welche weiter von dem metallischen Eisen zu Gold reduziert werden.

**Erkl. 1858.** Die bei der bergmännischen Verarbeitung der Goldseifen gebräuchlichen Wiegen sind rohgearbeitete kastenförmige Apparate, welche hauptsächlich aus einem mit doppeltem Boden versehenen geneigten Troge bestehen. Der obere Boden ist siebförmig, während der untere eine Reihe horizontaler Scheidewände trägt, wodurch der untere Raum in verschiedene nebeneinanderliegende Abteilungen geteilt wird. Diese Wiegen sind auf einer gebogenen Unterlage mittelst eines für Handbetrieb eingerichteten Hebels bewegbar. Nachdem dieselben in schaukelnde Bewegung versetzt sind, wird die Bergseife zusammen mit Wasser auf den Siebboden gebracht; hierbei findet eine Trennung der gröberen und feineren Teile statt. Letztere fallen durch die Sieblöcher in die kleinen Abteilungen, in denen sich das Gold absetzt, während die leichteren Sandteilchen in Folge der schaukelnden Bewegung und unter dem Einflusse des Wassers fortgeführt werden. Die gröberen Sandmassen, welche auf dem Siebboden hinterbleiben, werden durch die Hin- und Herbewegung auf dem geneigten Boden gleichfalls fortbewegt und verlassen auf einer besonderen Führung den Apparat. Diese mühsame und grosse Ausdauer erfordernde Arbeit wird in Australien und Kalifornien fast ausschliesslich von Chinesen ausgeführt. Die in den kastenförmigen Abteilungen über dem unteren Boden sich ansammelnden Goldteilchen werden zweckmässig mit Quecksilber weiter behandelt und aus dem so erhaltenen Amalgam wird schliesslich durch Destillation das metallische Gold gewonnen.

Vorkommen dieses Metalls und geschieht teils durch rein mechanische, teils durch chemische Prozesse.

Auf mechanischem Wege gewinnt<sup>1)</sup> man das Gold aus

- 1). den Goldgängen oder -lagern,
- 2). den Goldseifen.

Vermittelst chemischer Prozesse d. i. durch Extraktion wird das Gold gewonnen

- 3). aus gewissen Erzen.

1). Behufs Gewinnung des Goldes aus den Gängen und Lagern,<sup>2)</sup> auf welchen dieses edle Metall hauptsächlich in freiem Zustande (als „Freigold“), seltener an andere (schwefelhaltige) Erze gebunden vorkommt, werden die quarzhaltigen Gesteinsmassen „nass aufbereitet“ d. h. durch Zerkleinern in einen solchen Zustand gebracht, dass das Gold mittelst Quecksilber leicht zu extrahieren ist. Sind goldhaltige Erze in grösserer Menge vorhanden, so werden die erzhaltigen Gesteinsmassen vor der Amalgamation einer oxidierenden Röstung<sup>3)</sup> oder geeigneten Reduktionsprozessen unterworfen, bei welchen das Gold in metallischen (amalgamationsfähigen) Zustand übergeführt wird.

2). Die Abscheidung des Goldes aus den sog. Bergseifen findet entweder auf „bergmännischem“ oder „hydraulischem“ Wege statt.

Bei der bergmännischen Verarbeitung der Seifen werden die durch Graben (sog. Tagebau) gewonnenen goldhaltigen Massen einem Schlamm- oder Waschprozesse, meist und vorteilhafter in Verbindung mit einem Amalgamationsprozesse unterworfen. Am einfachsten, aber weil mit grossen Verlusten verknüpft, am wenigsten rentabel, ist der Waschprozess, welcher in Australien und Californien noch jetzt im Gebrauch ist. Man verwendethierzu besondere Apparate<sup>4)</sup> (Wiegen, Wasch- und Schlammherde), um den spezifisch leichteren Sand von

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1855.

<sup>2)</sup> „ „ 1856.

<sup>3)</sup> „ „ 1857.

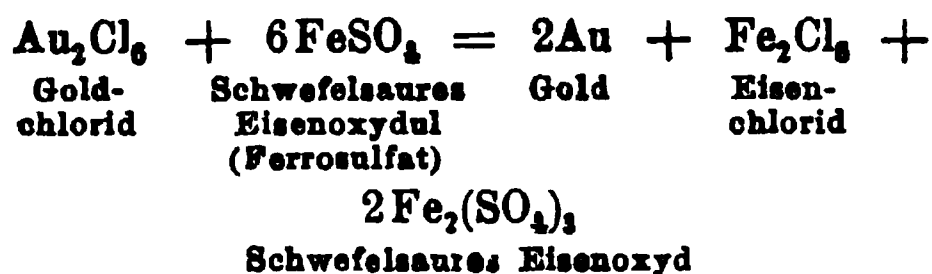
<sup>4)</sup> „ „ 1858.



**Erkl. 1859.** Die Rinnen, welche die mittelst Wasser losgelöste goldhaltige Bergmasse passiert, sind ein wenig geneigt und besitzen auf dem Boden Vertiefungen, welche mit Quecksilber gefüllt sind, welches sich mit dem schweren, zu Boden sinkenden „Freigold“ zu Amalgam vereinigt, welches in dem überschüssigen Quecksilber gelöst bleibt. Ein Haupterfordernis für eine rentable derartige Goldwäsche sind Wassermassen, die unter starkem Druck zur Verwendung gelangen können. Ferner darf das Bergmaterial nicht allzu fest sein, da sonst das selbst stark gespannte Wasser eine Lostrennung nicht ermöglicht. In diesem Falle muss zunächst eine Sprengung der Bergmassen d. h. eine genügende Auflockerung derselben stattfinden.

Weit komplizierter ist der Prozess, wenn die Bergseifen nicht oberhalb eines ansteigenden Terrains, sondern z. B. in dem tiefsten Teile eines Thales liegen. In solchen Fällen sind unterirdische nach der Lagerstätte der Seifen hin langsam ansteigende Tunnels nötig, die in den eigentlichen Seifengebirgen zu Tage treten und also von einem tieferen Thale ausgehen. Man leitet nun Wasser über die Seifen. Dasselbe passiert hierauf die erwähnten Tunnels, an deren Boden sich mit Quecksilber gefüllte Vertiefungen befinden in gleicher Weise wie es oben für die oberirdischen Rinnen angegeben worden ist.

**Erkl. 1860.** Aus Goldchloridlösungen scheidet sich nach dem Vermischen mit Ferrosulfatlösung metallisches Gold ab, dessen Bildung im Sinne der Gleichung:



erfolgt.

**Erkl. 1861.** Das nach dem *Plattner'schen* Prozesse, dem sog. Chlorationsverfahren, gewonnene Gold ist nicht silberhaltig.

**Erkl. 1862.** Ueber die Abscheidung von metallischem Gold beim Rösten seiner Erze vgl. Erkl. 1856.

**Erkl. 1863.** Das bei dem *Hauch'schen* Prozesse auftretende Chlor entsteht auf folgende Weise: Die genannten goldhaltigen Tellurerze enthalten stets Manganverbindungen. Letztere verwandeln sich beim Rösten in die höheren Sauerstoffverbindungen des Mangans, hauptsächlich Mangandioxyd, die ihrerseits in Berührung mit Salzsäure letztere unter Freiwerden von Chlor zerlegen.

den schwereren und daher zu Boden sinkenden Goldteilchen durch Fortspülen zu beseitigen.

Weit lohnender ist die sog. hydraulische Goldwäscherei, bei welcher die goldhaltige Bergmasse mittelst unter starkem Drucke stehenden Wassers von ihrer Lagerstätte losgetrennt und das abfließende neben dem Freigold auch Sand etc. enthaltende Wasser in Rinnen<sup>1)</sup> abgeführt in welchen das Gold mittelst Quecksilber „aufgefangen“ wird.

3). Die Goldextraktion aus den Erzen liefert die beste Ausbeute, ist aber ziemlich kostspielig, so dass sie nur für solche Erzmassen (Abfälle wie Arsenkiesabbrände etc.), deren Gewinnung an und für sich keine Unkosten verursachte, vorteilhaft zur Anwendung gelangt. Am ältesten ist der sogenannte *Plattner'sche* Chlorationsprozess, bei welchem die Erze mit Kochsalz geröstet und dann mit Chlorgas behandelt werden, um das Gold in wasserlösliches Goldchlorid<sup>2)</sup> überzuführen. Aus der Lösung des letzteren wird dann das Gold in metallischem Zustande durch Reduktion mittelst Schwefelwasserstoff, Eisenvitriol etc. abgeschieden.<sup>3)</sup>

Wesentlich verbessert wurde der letztgenannte Prozess durch *Hauch* besonders für die Verarbeitung gewisser goldhaltiger Tellurerze. Nach diesem Verfahren wird die Erzmasse geröstet<sup>4)</sup>, wobei die grösste Menge des Goldes in metallischen Zustand übergeht, so dass sich die Hälfte des Goldes durch Extraktion mit Quecksilber („Amalgamation“) gewinnen lässt<sup>5)</sup>. Das Röstgut wird weiter mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei reichliche Chlorentwicklung stattfindet, in Folge welcher sämtliche Metalle (Silber ausgenommen) gelöst werden. Man fügt Wasser nach, scheidet aus der Lösung mittelst Schwefelsäure zunächst Blei und Calcium als schwer lösliche Sulfate ab, giesst von dem Nieder-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1859.

<sup>2)</sup> „ „ 1860.

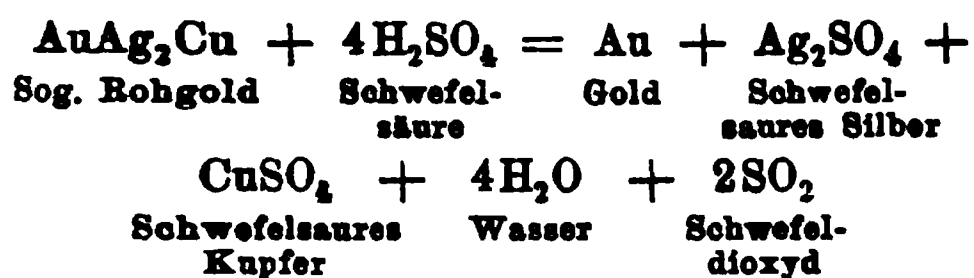
<sup>3)</sup> „ „ 1861.

<sup>4)</sup> „ „ 1862.

<sup>5)</sup> „ „ 1863.

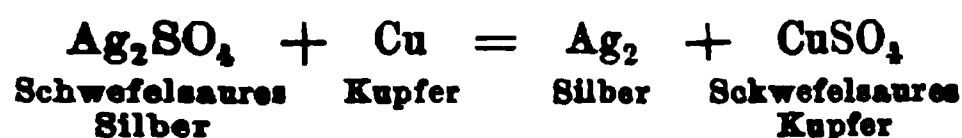


**Erkl. 1864.** Der bei der Abscheidung des Goldes mittelst Schwefelsäure, der sog. Affinierung, stattfindende chemische Prozess lässt sich durch die Gleichung:



ausdrücken.

Die Abscheidung des Silbers aus der Silbersulfat enthaltenden Lösung verläuft im Sinne der Gleichung:



Man erhält hierbei in grosser Menge Kupfervitriol, der aus den Lösungen als immerhin wertvolles Nebenprodukt gewonnen wird.

**Erkl. 1865.** Vor der Affinierung behufs Gewinnung des Goldes („Scheidung“) war die sog. Scheidung in die Quart oder die Quaration in Gebrauch. Dieser Name rührt von der früheren Annahme her, dass auf diesem Wege (mittelst Salpetersäure) Gold von Silber sich nur dann trennen lasse, wenn die Menge des letzteren dreimal so gross wie diejenige des ersteren, wenn also in dem Rohgold  $\frac{1}{4}$  Gold enthalten sei. Später fand *Pettenkofer*, dass mittelst konzentrierter Salpetersäure auch solches Rohgold verarbeitet werden kann, in welchem die Gewichtsmenge des Silbers das Doppelte von der des Goldes beträgt. Beim Behandeln eines solchen aus Gold und Silber bestehenden Gemisches wird von der letzteren das Silber als salpetersaures Silber(oxyd) =  $\text{AgNO}_3$  aufgelöst.

**Erkl. 1866.** Ausser den genannten zwei Methoden behufs Scheidung des Goldes vom Silber sind noch andere angegeben, die indessen von untergeordneter Bedeutung sind. Dahin gehören die Goldscheidung durch Schwefelantimon, mittelst Schwefel und Bleiglätte etc.

schlage ab, fällt Gold mittelst Eisenvitriol, filtriert ersteres ab und schlägt schliesslich aus dem Filtrate das Tellur mittelst Zink nieder.

Das nach den obigen Methoden gewonnene Gold ist nicht rein, sondern enthält Beimengungen anderer Metalle, hauptsächlich Silber. Um aus dem Rohgold reines Gold zu isolieren, sind zahlreiche Verfahren in Vorschlag gebracht und auch zur Ausführung gelangt. Von diesen besitzt die grösste Wichtigkeit wegen seiner grossen Einfachheit und Wohlfeilheit das neue Scheidungsverfahren mittelst Schwefelsäure<sup>1)</sup>, die sog. Affinage, welche bei kupfersilberhaltigen Rohgold z. B. folgendermassen ausgeführt wird: Das zu scheidende Metall („Scheidegut“), dem man nach *Pettenkofer*<sup>2)</sup> zweckmässig eine solche Zusammensetzung gibt, dass in demselben nur 20—25% Gold enthalten sind, wird in Gusseisen-, Platin- oder Porzellan-gefässen mit konzentrierter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, wobei Silber und Kupfer in Sulfate verwandelt werden. Wenn die Reaktion beendet, lässt man verdünnte Schwefelsäure zufließen, erhitzt nochmals zum Sieden, um die entstandenen Sulfate zu lösen. Beim Erkalten sammelt sich das vorher suspendierte Gold am Boden der betr. Gefässe; man giesst die Sulfatlösung ab (durch Hebevorrichtungen), lässt dieselbe nochmals absitzen, wobei wieder kleinere Mengen Gold gewonnen werden und verarbeitet zuletzt die Sulfatlösung behufs Abscheidung des Silbers, welche durch Eintauchen von Kupferplatten bewerkstelligt wird.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1864.

<sup>2)</sup> „ „ 1865.

<sup>3)</sup> „ „ 1866.

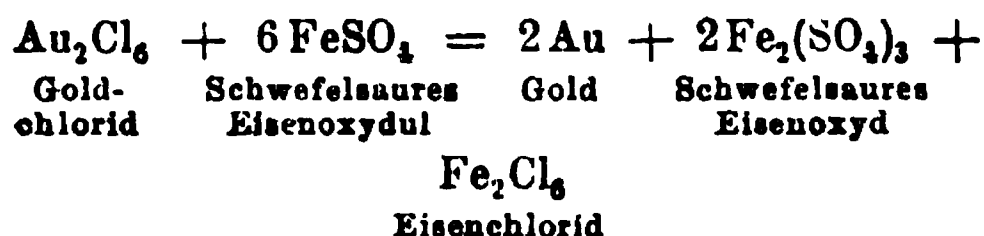
**Frage 337.** Was ist über die Eigenschaften und über die Verwendung des metallischen Goldes bemerkenswert?

**Erkl. 1867.** Um chemisch reines Gold zu erhalten, löst man Gold in Königswasser, filtriert vom Chlorsilber, welches sich aus dem

**Antwort.** Das reine Gold<sup>1)</sup> besitzt gelbe („goldgelbe“), in pulverisiertem Zustande braune Farbe. Sein spezifisches

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1867 und 1868.

silberhaltigen Material bildet, ab und scheidet aus der Lösung das Gold mittelst schwefelsaurem Eisenoxydul aus. Die hierbei stattfindende Umsetzung entspricht der Gleichung:



**Erkl. 1868.** Ueber das in der Natur vorkommende Gold vgl. Erkl. 1852, 1853 u. 1854.

**Erkl. 1869.** Charakteristisch ist die Eigenschaft des Blattgoldes im durchfallenden Lichte eine grüne Farbe zu zeigen. Auch schmelzendes Gold besitzt eine grüne (meergrüne) Farbe. Wird zum Schmelzen erhitztes Gold langsam erkalten gelassen, so strahlt es bei Rotglut stets ein grünliches Licht aus, wenn es andere Metalle enthält. Diese Eigenschaft des Goldes wird als „Blick des Goldes“ bezeichnet.

**Erkl. 1870.** Ueber die Löslichkeit des Goldes in Königswasser vgl. Bd I Antw. auf Frage 229. Auch von anderen Flüssigkeiten, welche Chlor enthalten, wird es aufgelöst, so z. B. von einer beim Behandeln von Kaliumdichromat mit Salzsäure entstehenden Lösung, da diese, wie in Antw. auf Frage 328 Bd. I angegeben, gleichfalls Chlor entwickelt.

**Erkl. 1871.** Hinsichtlich der Legierungen des Goldes sei erwähnt, dass ersteres sich zwar mit fast allen Metallen legieren lässt, dass aber gewisse Metalle, wie Blei und Wismuth, selbst in geringen Mengen, die Dehnbarkeit des Goldes bedeutend vermindern, während andere die gleiche Veränderung jedoch in schwächerem Masse hervorrufen. Andererseits lassen sich Silber und Kupfer mit dem Gold legieren, ohne dass die Dehnbarkeit des letzteren merklich verringert wird, während sich die Stärke des legierten Metalls gleichzeitig bedeutend erhöht. Von allen Metallen besitzt das Gold die grösste Verbindungsfähigkeit mit dem Quecksilber.

**Erkl. 1872.** Aus dem metallischen Gold wird z. B. das Goldchlorid =  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$  und aus diesem das Goldjodid =  $\text{Au}_2\text{J}_6$  gewonnen.

**Erkl. 1873.** Der Gehalt der Goldlegierungen wurde früher nach Karat und Grän angegeben, wobei man 1 Mark =  $\frac{1}{2}$  Pfund als Gewicht zu Grunde legte und dieses in 24 Karat, jeden Karat in 12 Grän einteilte. Hiernach verstand man unter 16-karätigem Gold solches, welches neben 16 Teilen Gold 8 Teile Kupfer bezw. Silber enthielt. Die Kupferlegierung wurde rote Karatierung, die Silberlegierung weisse Karatierung und die Kupfersilberlegierung gemischte Karatierung genannt.

Gewicht beträgt 19,22. Es kristallisiert in Oktaedern und Würfeln. Seine Härte ist noch geringer als die des Silbers. Von allen Metallen besitzt dasselbe die grösste Dehnbarkeit, so dass es sich zu äusserst feinem Draht ausziehen und zu dünnen Blättchen<sup>1)</sup> ausschlagen bezw. auswalzen lässt. Es schmilzt bei 1037°, mithin bei etwas niedrigerer Temperatur als Kupfer, und zieht sich beim Erstarren stark zusammen, wesshalb es zur Herstellung von Gusswaaren nicht verwendbar ist. Bei höheren Temperaturen zwischen 2500 bis 3000° verdampft es, namentlich wenn Spuren anderer Metalle zugegen sind, ziemlich stark. Aehnlich dem Silber vermag es bei Rotglut gewisse Gase aufzunehmen und bei höherer Temperatur absorbiert zu behalten. An der Luft, selbst beim stärksten Erhitzen erleidet es keine Oxydation, weshalb es in vorzüglichster Weise (beim Vergolden) als Ueberzug für solche Gegenstände benutzt wird, die vor Oxydation möglichst zu schützen sind. Von Salz-, Schwefel- und Salpetersäure wird es nicht verändert, löst sich aber leicht in solchen Flüssigkeiten, welche freies Chlor enthalten resp. entwickeln, wie Königswasser<sup>2)</sup> u. s. w. Auch trocknes Chlor, ebenso Brom, weniger dagegen Jod, wirken auf dasselbe ein. Von Alkalien, selbst schmelzenden, und von Nitraten wird es nicht verändert. In reinem Zustande ist es auch gegen Schwefelwasserstoff und Sulfide beständig. Es ist in hohem Grade befähigt sich mit anderen Metallen zu legieren.<sup>3)</sup>

Das metallische Gold findet vorzugsweise Verwendung:

1). zur Herstellung der Goldverbindungen,<sup>4)</sup>

2). in legierter Form zur Darstellung der Goldmünzen, von Schmucksachen etc.

3). Zum Vergolden.

1). Das metallische Gold dient selbstverständlich zur Darstellung der Gold-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1869.

<sup>2)</sup> „ „ 1870.

<sup>3)</sup> „ „ 1871.

<sup>4)</sup> „ „ 1872.

Jetzt wird gewöhnlich der Gehalt von Goldlegierungen in der Weise angegeben, dass man ausdrückt, wieviel Teile reines Gold in 1000 Teilen einer Legierung enthalten sind.

**Erkl. 1873 a.** Zum Plombieren von Zähnen wird reines Gold verwendet.

**Erkl. 1874.** Um den Goldgehalt der Legierungen, den „Feingehalt“ derselben zu bestimmen, bedient man sich entweder des Probiesteins und der Probiernadeln oder der sogenannten Kupellation.

Die Ermittlung des Feingehaltes mit Hilfe des Probiesteins und der Probiernadeln wird fast ausschliesslich von den Goldarbeitern vorgenommen und in analoger Weise ausgeführt, wie es beim Silber beschrieben ist. Nur behandelt man hier den Strich mit Königswasser von bestimmtem Gehalt an Salpeter- und Salzsäure. Es ist aber zu beachten, dass diese Methode nur ungefähre richtige Werte und niemals auch nur annähernd den Goldgehalt ergeben kann, wenn, was sehr oft geschieht, die Goldgegenstände oberflächlich vergoldet sind oder, was gleichfalls oft geschieht, durch gewisse Manipulationen das Kupfer bzw. Silber aus der Oberfläche entfernt und so das Gold darin angereichert worden ist. Aus diesem Grunde bedient man sich vorteilhafter der sog. Kupellation, welche im Prinzip dem „Abtreiben“ des Silbers entspricht. Es ist für ein gutes Gelingen der Kupellation erforderlich, dass man ungefähr den Feingehalt der Legierung kennt, da die Menge des hinzuzusetzenden Bleies sich nach der Menge des Kupfers richtet. Ferner muss auch die Menge des in der Legierung enthaltenen Silbers im Verhältnisse zum Golde eine bestimmte sein, da Salpetersäure einer Goldlegierung nur dann alles Silber entzieht, wenn letzteres mindestens das zweifache vom Gewichte des Goldes beträgt.

Nachdem durch eine Vorprüfung der Gehalt der betr. Legierung an Silber und Kupfer annähernd bestimmt und die erforderlichen Mengen Blei bzw. Silber der Probe hinzugesetzt sind, wird dieselbe in einer aus porösem Material gearbeiteten Kapelle im Schmelzen erhalten. Hierbei oxydieren sich das Kupfer und das Blei; aus letzterem entsteht Bleioxyd und von dem geschmolzenen Bleioxyd werden die entstandenen Oxyde des Kupfers gelöst, gleichzeitig wird aber dieses flüssige Kupferbleioxydgemisch von dem porösen Material der Kapelle aufgesaugt. Man erhitzt nun so lange, bis die entstandenen Oxyde verschwunden sind. Es hinterbleibt hierbei ein nur Gold und Silber enthaltendes Korn. Dieses wird heiss zu einem dünnen Blech ausgewalzt und mit chlorfreier Salpetersäure wiederholt ausgekocht, um das (in Salpetersäure lösliche) Silber zu beseitigen. Das Gewicht des so erhaltenen reinen Goldkorns im Vergleich zu dem Gewichte der ursprünglich angewandten Probe ergiebt durch einfache Rechnung den gesuchten Feingehalt.

präparate etc., da es ja als solches ausschliesslich gewonnen wird.

2). Am wichtigsten sind die Legierungen<sup>1)</sup> des Goldes. Da das Gold an Härte nur wenig das Blei übertrifft, so ist seine Verwendung in reiner Form ausgeschlossen<sup>2)</sup>. Vielmehr wird es stets mit Kupfer oder Silber legiert, weil es dadurch erst eine hinreichende Härte und Haltbarkeit erlangt. Die Legierungen des Goldes mit Kupfer sind rötlich-gelb bis rot, diejenigen mit Silber sind im allgemeinen grünlich gelb bis messinggelb. Die nach dem Gesetze vom 4. Dezember 1871 ausgeprägten deutschen Reichsgoldmünzen enthalten<sup>3)</sup> auf 900 Teile Gold 100 Teile Kupfer. Der Gehalt des von den Goldarbeitern verarbeiteten Goldes ist entweder durch gesetzliche Bestimmungen geregelt oder durch Herkommen bedingt.

Von sonstigen Legierungen des Goldes sind die mit Blei wegen ihrer hohen Härte und Sprödigkeit, die mit Zinn wegen ihrer Kristallisationsfähigkeit, vor allem aber die mit Quecksilber (Goldamalgame) bemerkenswert. Gold wird von Quecksilber besonders beim Erhitzen leicht gelöst und nach Entfernung des überschüssigen Quecksilbers erhält man ein festes Goldamalgam in kristallisierter Form und von bestimmter Zusammensetzung. Die Goldamalgame finden Verwendung bei der sog. Feuervergoldung.

3). Behufs Vergoldung bestimmter Gegenstände etc. verwendet man metallisches Gold bei der sog. Feuervergoldung, bei der sog. Plattierung und bei der Vergoldung mittelst Blattgold.

Im Feuer<sup>4)</sup> werden besonders bronzene, messingene und silberne Gegenstände vergoldet und zwar in analoger Weise, wie es bei der Feuerversilberung beschrieben ist, indem man auf die zu vergoldende Fläche nach voraufgegangener Behandlung mit Quecksilbernitratlösung<sup>5)</sup> Goldamalgam aufträgt und nun

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1873.

<sup>2)</sup> „ „ 1873 a.

<sup>3)</sup> „ „ 1874.

<sup>4)</sup> „ „ 1875.

<sup>5)</sup> „ „ 1876.

**Erkl. 1875.** Bei der Feuervergoldung verwendet man zweckmässig ein aus 2 Teilen Gold und 1 Teil Quecksilber bestehendes Amalgam.

**Erkl. 1876.** Um beim Vergolden das Arbeiten mit giftigen Quecksilbersalzlösungen und das zeitraubende Auftragen des Amalgams zu vermeiden, werden nach *Masselotte* die zu vergoldenden Gegenstände mit der Kathode einer galvanischen Batterie verbunden und in eine Lösung von basischem Quecksilbersalz gebracht. Beim Schliessen des Stromes bedecken sich die Gegenstände mit einer gleichmässigen Quecksilberschicht, hierauf werden sie in ein Goldbad gelegt und galvanisch vergoldet und zum Schluss nochmals mit einer Schicht Quecksilber bedeckt unter Verwendung des erstgenannten Bades. Beim Glühen hinterbleibt dann eine sehr widerstandsfähige und schöne Goldschicht.

**Erkl. 1877.** Um Stahl und Eisen zu vergolden, müssen dieselben zuvor mit einer Kupferschicht überzogen werden.

**Erkl. 1878.** Die sog. galvanische Vergoldung beruht im Prinzip darauf, dass die betreffenden zu vergoldenden Gegenstände mit der Kathode einer galvanischen Batterie verbunden und in Lösungen von Kaliumgoldcyanür =  $\text{AuK}(\text{CN})_2$  oder anderen Goldsalzlösungen der Einwirkung des galvanischen Stroms unterworfen werden.

**Erkl. 1879.** Nach den Angaben des Münzdirektors der Vereinigten Staaten *C. Burchard* betrug die Goldproduktion der gesamten Erde im Jahre 1884 rund 141480 kg, wovon auf die Vereinigten Staaten allein 45000 kg, auf Australien 40000 kg, auf Russland 36000 kg entfallen, während Deutschland in demselben Jahre nur ca. 460 kg produzierte.

bis zum vollständigen Verdampfen des Quecksilbers erhitzt, wobei das Gold als dünner fest haftender Ueberzug hinterbleibt, dem man schliesslich durch Polieren ein glänzendes Aussehen oder durch Behandeln mit einem heissen aus Salpeter, Alaun und Kochsalz bestehenden Gemenge ein mattes Aussehen verleiht, wobei im letzteren Falle das frei werdende Chlor ein Anätzen des Goldes bewirkt.

Bei der Vergoldung von Messing, Aluminiumbronze etc. durch Plattierung wird das betreffende Blech mit Goldblech belegt und hierauf ausgewalzt. Derartiges goldplattiertes Blech findet hauptsächlich zur Herstellung von Schmuckwaren aus Talmigold Verwendung.

Mittelst Blattgold werden Holz, Stein und Eisen<sup>1)</sup> vorzugsweise vergoldet, indem man die betreffenden Gegenstände zunächst mit einem Gemenge aus Firniss und Bleiweiss dünn überstreicht, dann mit Blattgold deckt.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Siehe die Erkl. 1877.

<sup>2)</sup> " " " 1878 und 1879.

### 133). Ueber die Verbindungen des Goldes.

**Frage 338.** Was ist im allgemeinen über die Verbindungen des Goldes zu bemerken?

**Erkl. 1880.** Hinsichtlich seiner Eigenschaft, mit einwertigen Elementen oder Gruppen Verbindungen von der Formel =  $\text{Au}m^I$  zu bilden (sog. Auroverbindungen) gleicht das Gold dem Silber, Kupfer und Quecksilber, während es sich in charakteristischer Weise von den letztgenannten Metallen durch seine Fähigkeit unterscheidet, Verbindungen von Typus =  $\text{Au}_2m^I_6$  zu bilden (sog. Auriverbindungen), in welchen es dreiwertig auftritt. In seinen Oxydverbindungen steht es demnach zum Thallium in Beziehung, welches gleichfalls Verbindungen von den beiden Typen:  $\text{Tl}m^I_3$  und  $\text{Tl}_2m^I_6$  zu bilden vermag.

**Antwort.** Das Gold bildet<sup>1)</sup> zwei Reihen von Verbindungen:

1). Goldoxydul- oder Auroverbindungen, welche den allgemeinen Formeln  $\text{Au}m^I$  bzw.  $\text{Au}_2m^{II}_6$  entsprechen, in welcher  $m^I$  ein einwertiges Element oder eine einwertige Gruppe,  $m^{II}$  ein zweiwertiges Element oder eine zweiwertige Gruppe bedeutet.

2). Goldoxyd- oder Auriverbindungen von den allgemeinen Formeln:  $\text{Au}m^I$ , bzw.  $\text{Au}_2m^{II}_6$ , worin mit  $m^I$  und mit  $m^{II}$  ein- bzw. zweiwertige Elemente oder Gruppen bezeichnet sind.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1880.


Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

**Bemerkt sei hier nur:**

- 1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.
- 2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.
- 3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.
- 4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem Abonnementspreise von 25 Pfg. pro Heft.
- 5). Die Reihenfolge der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.
- 6). Das Werk enthält Alles, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.
- 7). Das Werk ist ein praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch für Lehrer und Examinatoren, das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch für Fachleute und Techniker jeder Art.
- 8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

---

 Das vollständige

## **Inhaltsverzeichnis** **der bis jetzt erschienenen Hefte**

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

---

**Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.**





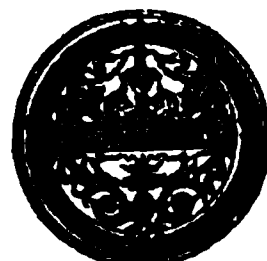
1158. Heft.

Preis  
des Heftes  
**85 Pf.**

**Chemie**  
und chemische Technologie.  
Zweiter Band.  
Forts. v. Heft 1137. — Seite 561—576.



DEC 22 1892



# Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —  
mit  
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten  
erläutert durch  
**viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,**  
aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für  
Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.  
zum einzig richtigen und erfolgreichen  
Studium, zur Forthilfe bei Schularbeiten und zur rationeller Verwertung  
der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse  
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

## **Chemie und chem. Technoogie**

Zweiter Band.

Nach dem System Kleyer bearbeitet  
von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Forts. v. Heft 1137. — Seite 561—576.

**Inhalt:**

Ueber die Verbindungen des Goldes. — Ueber das Platin. — Ueber die Verbindungen des Platins. — Ueber das Palladium. — Ueber die Verbindungen des Palladiums. — Ueber das Iridium. — Ueber die Verbindungen des Iridiums.

Stuttgart 1892.

Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

# PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25  $\mathfrak{S}$  pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen etc.

Die Schüler, Studirenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkheit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teils der mathematischen Disciplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit erübrigt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehalten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapital lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

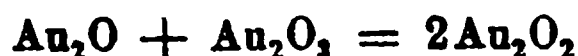
Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

**Stuttgart.**

**Die Verlagshandlung.**

**Frage 339.** Was ist über die wichtigeren Goldverbindungen hinsichtlich ihrer Darstellung, Eigenschaften und Verwendung zu bemerken?

**Erkl. 1881.** Das Auroaurioxyd =  $\text{Au}_2\text{O}_2$ , welches, wie der Name andeutet, aus einem Gemenge von Goldoxyd und Goldoxydul besteht:

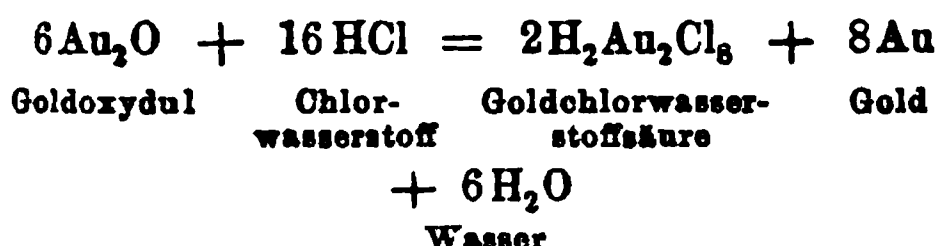


besitzt nur theoretisches Interesse.

**Erkl. 1882.** Von dem Goldoxydul sich ableitende einfache Sauerstoffsalze sind nicht bekannt; die in der Literatur beschriebenen Doppelsalze sind nicht eingehend untersucht.

**Erkl. 1883.** Das Goldchlorür verhält sich gegen Alkali analog wie das Chlorsilber.

**Erkl. 1884.** Die beim Auflösen von Goldoxydul in Salzsäure stattfindende Umsetzung entspricht der Gleichung:



Es bildet sich unter Abscheidung von metallischem Gold sog. Goldchlorwasserstoffsäure =  $\text{H}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$ , die als Verbindung von 1 Mol. Goldchlorid ( $\text{Au}_2\text{Cl}_6$ ) mit 2 Mol. Chlorwasserstoff zu betrachten ist:



**Erkl. 1885.** Auch beim Erhitzen von Goldchlorid =  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$  auf  $180^\circ$  entsteht Goldchlorür =  $\text{AuCl}$ , dessen Bildung hierbei im Sinne der Gleichung:



erfolgt. In analoger Weise entsteht das dem Chlorür ähnliche Bromür =  $\text{AuBr}$  beim Erhitzen des Goldbromids. Das Goldjodür =  $\text{AuJ}$  ist durch doppelte Umsetzung zwischen einer Goldchlorürlösung und einer solchen von Jodkalium erhalten; dasselbe ist äusserst unbeständig und zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Erwähnt sei, dass auch ein Goldchlorürchlorid =  $\text{Au}_2\text{Cl}_4$  existiert, welches dem Goldoxyduloxyd =  $\text{Au}_2\text{O}_2$  entspricht, aber keinerlei Bedeutung besitzt.

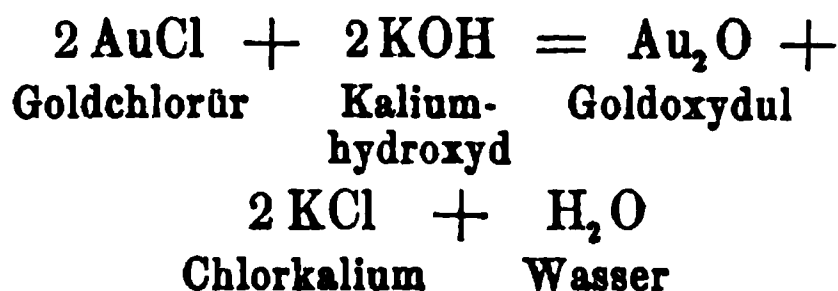
**Erkl. 1886.** Das dem Goldoxyd =  $\text{Au}_2\text{O}_3$  entsprechende Goldhydroxyd =  $\text{Au}_2(\text{OH})_6$  entsteht, wenn eine heisse Lösung von Goldchlorid mit Magnesiumoxyd gefällt und der ausgeschiedene braune Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure behandelt wird.

Steffen, Chemie. II.

**Antwort.** Von Wichtigkeit sind die folgenden Verbindungen des Goldes:

- 1). Goldoxydul oder Aurooxyd =  $\text{Au}_2\text{O}$
- 2). Goldchlorür oder Aurochlorid =  $\text{AuCl}$
- 3). Goldoxyd oder Aurioxyd<sup>1)</sup> =  $\text{Au}_2\text{O}_3$
- 4). Salze der sog. Goldsäure =  $\text{Au}_2\text{O}_4\text{m}_2$ <sup>1</sup>
- 5). Goldchlorid oder Aurichlorid =  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$
- 6). Goldbromid oder Aurbromid =  $\text{Au}_2\text{Br}_6$
- 7). Goldjodid oder Aurijodid =  $\text{Au}_2\text{J}_6$
- 8). Goldsulfid oder Aursulfid =  $\text{Au}_2\text{S}_3$

1). Das Goldoxydul<sup>2)</sup> oder Aurooxyd =  $\text{Au}_2\text{O}$  bildet sich bei der Zersetzung von Goldchlorür mit Kalilauge entsprechend der Gleichung:



Dasselbe bildet ein violettschwarzes, in Wasser unlösliches Pulver, welches von Salzsäure<sup>3)</sup> unter Abscheidung von metallischem Gold in Goldchlorid übergeführt wird und beim Erhitzen, schon bei  $250^\circ$ , in seine Bestandteile zerfällt.

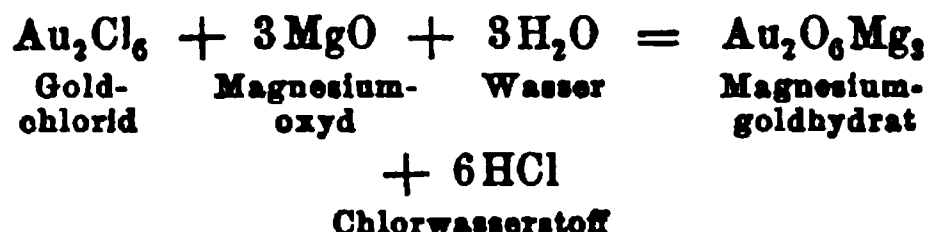
2). Goldchlorür oder Aurochlorid =  $\text{AuCl}$  bildet sich beim Erhitzen von Aurichlorid ( $\text{Au}_2\text{Cl}_6$ ) auf  $180^\circ$  und stellt ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver dar<sup>4)</sup>. Beim Erhitzen zerfällt es in seine Bestandteile: Gold und Chlor. Mit Wasser zersetzt es sich schon in der Kälte, schneller beim Erhitzen in lösliches Goldchlorid<sup>5)</sup> unter Abscheidung von Gold entsprechend der Gleichung:



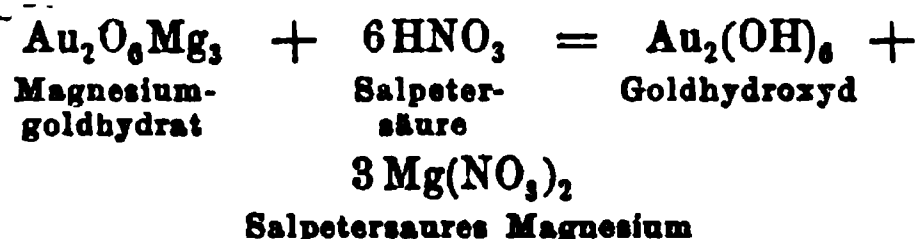
3). Das Goldoxyd oder Aurioxyd =  $\text{Au}_2\text{O}_3$  wird erhalten, wenn man Gold-

- <sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1881.
- <sup>2)</sup> " " 1882.
- <sup>3)</sup> " " 1883.
- <sup>4)</sup> " " 1884.
- <sup>5)</sup> " " 1885.

Diese Umsetzung verläuft in der Weise, dass zunächst entsprechend der Gleichung:

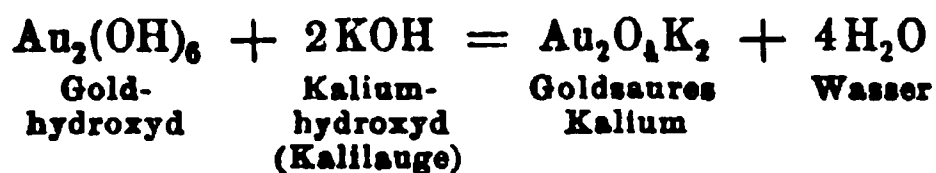


Magnesiumgoldhydrat neben Chlorwasserstoffsäure gebildet wird, welche letztere natürlich auf das Magnesiumoxyd unter Bildung von Chlormagnesium einwirkt. Uebergiesst man den erhaltenen Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure, so verwandelt sich derselbe entsprechend der Gleichung:

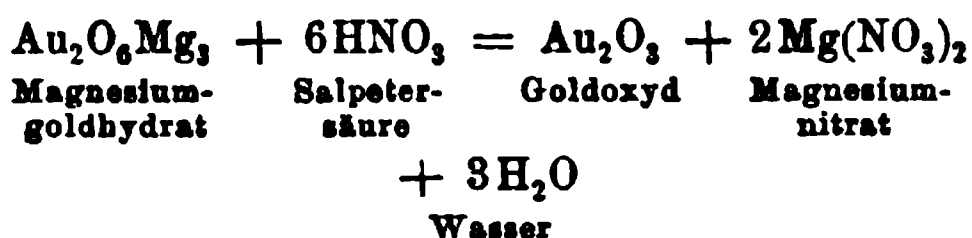


in unlösliches Goldhydrat =  $\text{Au}_2(\text{OH})_6$ , neben welchem (lösliches) Magnesiumnitrat entsteht.

Das Goldhydrat bildet ein gelbrotes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver, wird aber von Alkalien unter Bildung der sog. goldsauren Salze gelöst:

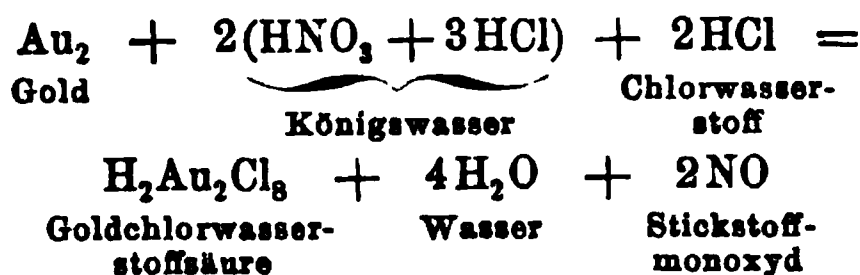


**Erkl. 1887.** Wird der nach vorstehendem Beispiele erhaltene braune Niederschlag von Magnesiumgoldhydrat =  $\text{Au}_2\text{O}_6\text{Mg}_3$  mit konzentrierter Salpetersäure behandelt, so hinterbleibt Goldoxyd, dessen Bildung der folgenden Gleichung entspricht:



**Erkl. 1888.** Die goldsauren Salze leiten sich von der Goldsäure =  $\text{Au}_2\text{O}_4\text{H}_2$  oder  $\text{Au}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$  ab, welche ihrerseits dem Aluminiumdihydrat =  $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$  entspricht.

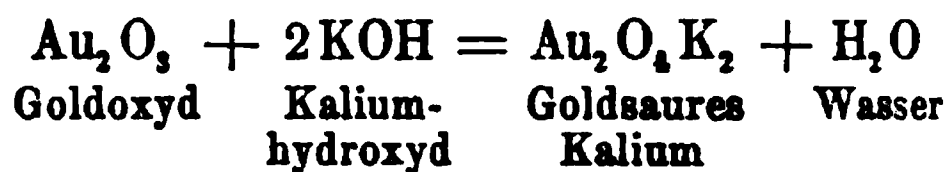
**Erkl. 1889.** Beim Auflösen von Gold in Königswasser, welches überschüssige Salzsäure enthält, entsteht gemäss der Gleichung:



Goldchlorwasserstoffsäure =  $\text{H}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$  oder  $\text{Au}_2\text{Cl}_6 + 2\text{HCl}$ . Dampft man eine solche Lösung bis zur Syrupkonsistenz ein, so kristallisiert die genannte Verbindung in langen gelben

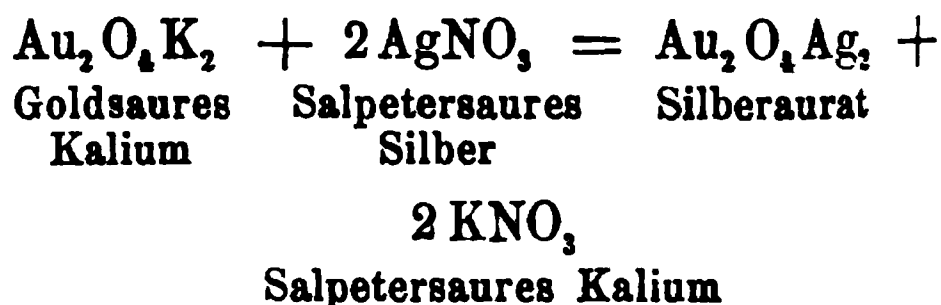
chloridlösung mit Alkalien, am besten Magnesiumoxyd, erwärmt und den erhaltenen braunen Niederschlag, welcher neben dem überschüssigen Magnesiumoxyd Magnesiumsalze der sog. Goldsäure ( $\text{Au}_2\text{O}_4\text{H}_2$ ) enthält, mit konzentrierter Salpetersäure behandelt.

Das Goldoxyd<sup>1)</sup> hinterbleibt hierbei als braunes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver, welches bei 250° in Gold und Sauerstoff zerfällt. In Alkalien z. B. Kalilauge löst es sich, wobei entsprechend der Gleichung:



die betr. Salze der Goldsäure ( $\text{Au}_2\text{O}_4\text{H}_2$ ), die sog. Aurate entstehen.

4). Wie unter 3) erwähnt, entsteht beim Auflösen von Goldoxyd in Kalilauge goldsaures Kalium oder Kaliumaurat, welches in Wasser löslich ist und beim Eindampfen in hellgelben wasserhaltigen Nadeln von der Zusammensetzung:  $\text{Au}_2\text{O}_4\text{K}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  auskristallisiert. In analoger Weise wird das Natriumaurat =  $\text{Au}_2\text{O}_4\text{Na}_2$  erhalten<sup>2)</sup>. Aus den in Wasser löslichen Alkaliauraten stellt man ferner durch doppelte Umsetzung mit den löslichen Erdalkali-, Erd- und Schwermetallen die analogen Erdalkali-, Erdmetall- und Metallaurate dar; so scheidet sich z. B. auf Zusatz von Silbernitratlösung zu einer wässrigen Auflösung des oben genannten goldsauren Kaliums das entsprechende Silberaurat aus, dessen Bildung im Sinne der Gleichung erfolgt:



5). Das Goldchlorid oder Aurichlorid =  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$  entsteht unter anderem:

a). beim Erhitzen von Gold, welches

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1886 u. 1887.

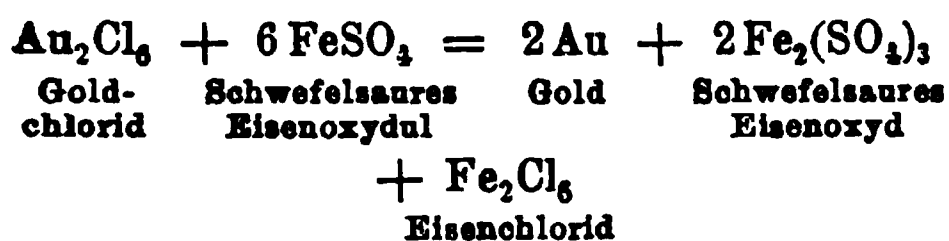
<sup>2)</sup> " " 1888.

wasserhaltigen Nadeln von der Zusammensetzung:  $\text{H}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6 + 8\text{H}_2\text{O}$  aus.

Von dieser Säure leiten sich zahlreiche Salze ab, welche man durch Neutralisieren der ersteren mittelst der entsprechenden Basen oder durch Vermischen wässriger Lösungen von Goldchlorid und den betreffenden Haloidsalzen und durch Eindampfen bis zur Kristallisation erhält. Von diesen Doppelsalzen wurde früher das Natriumgoldchlorid von der Formel:  $\text{Na}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$  in der Medizin unter der Bezeichnung: Aurum muriaticum natronatum crystallisatum oder Sal Figuieri verwandt.

**Erkl. 1890.** Goldchloridlösungen werden in der organischen Chemie vielfach benutzt zur Darstellung von Goldchloriddoppelsalzen; das Goldchlorid besitzt nämlich die Eigenschaft sich auch mit den salzsauren Salzen verschiedener Basen zu Doppelsalzen zu vereinigen, welche dem obigen Natriumgoldchlorid analog zusammengesetzt sind.

**Erkl. 1891.** Das Goldchlorid dient unter anderem zur Darstellung des Goldjodids  $= \text{Au}_2\text{J}_6$ , ferner des sog. gefällten Goldes, welches in der Zahntechnik und in der Malerei Verwendung findet. Werden verdünnte Goldchloridlösungen in Ferrosulfatlösungen gegossen, so scheidet sich das durch Reduktion entsprechend der Gleichung:



entstandene Gold („gefällte Gold“) in äusserst feiner Zerteilung aus. In gleicher Weise scheidet auch Quecksilberoxydulnitrat aus Goldchloridlösung fein verteiltes Gold aus. Derartig gewonnenes Gold findet, ausser in der Porzellan- und Glasmalerei, auch in der Medizin als Aurum metallicum divisum Anwendung.

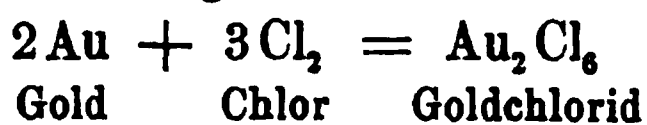
**Erkl. 1892.** Goldchlorid wird hie und da noch in der Medizin innerlich bei gewissen syphilitischen Leiden angewandt.

**Erkl. 1893.** In der Photographie wird Chlorgold oder die Doppelverbindung: Goldkadmiumchlorid benutzt, um die mehr oder weniger braune Farbe des „positiven“ Bildes in eine violette oder rein schwarze zu verwandeln.

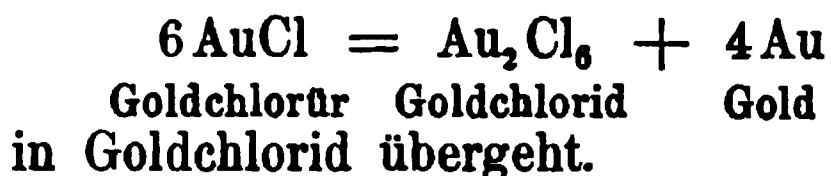
**Erkl. 1894.** Eisen und Stahl lassen sich z. B. in der Weise vergolden, dass man sie zunächst mit Salpetersäure ätzt und dann mit einer ätherischen Lösung von Goldchlorid bepinselt und schliesslich erhitzt.

Zum Vergolden von Glas wird vielfach eine durch Mischen von Goldchloridlösung, Citronensäure und etwas Salmiakgeist frisch bereitete Lösung benutzt. In diesem Falle wird das Goldchlorid durch die organische Substanz

man zweckmässig als Blattgold anwendet, im Chlorstrom gemäss der Gleichung:



b). beim Behandeln von Goldchlorür mit Wasser, wobei ersteres unter Abscheidung von metallischem Gold entsprechend der Gleichung:



Beim Eindampfen scheidet sich dasselbe in grossen, dunkelorange-farbenen, wasserhaltigen Kristallen von der Zusammensetzung:  $\text{Au}_2\text{Cl}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$  aus. Letztere werden wasserfrei schon beim Liegen über Schwefelsäure. In Wasser, auch in Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Wasserfrei zersetzt es sich an der Luft sehr schnell zu einer dunkelroten Flüssigkeit. In neutralen Lösungen zerfällt es, besonders unter dem Einflusse des Lichtes, ziemlich rasch. Beim Erhitzen auf  $180^\circ$  geht es unter Abscheidung von Gold in Goldchlorür über.

Dem Goldchloride entsprechen verschiedene Doppelsalze, welche man zweckmässig als Salze der beim Auflösen von Gold in Königswasser entstehenden Goldchlorwasserstoffsäure  $= \text{H}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$  <sup>1)</sup> betrachtet.

Das Goldchlorid wird unter anderem benutzt:

- a). als Reagens <sup>2)</sup>,
- b). zur Darstellung verschiedener Goldpräparate <sup>3)</sup>,
- c). in der Medizin <sup>4)</sup>,
- d). in der Photographie <sup>5)</sup>,
- e). bei der Vergoldung <sup>6)</sup>.

6). Das Goldbromid oder Auribromid  $= \text{Au}_2\text{Br}_6$  bildet sich unter anderem beim Uebergiessen von metallischem Gold mit Brom oder beim Behandeln von metallischem Gold mit einem aus Brom-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1889.

<sup>2)</sup> „ „ 1890.

<sup>3)</sup> „ „ 1891.

<sup>4)</sup> „ „ 1892.

<sup>5)</sup> „ „ 1893.

<sup>6)</sup> „ „ 1894.

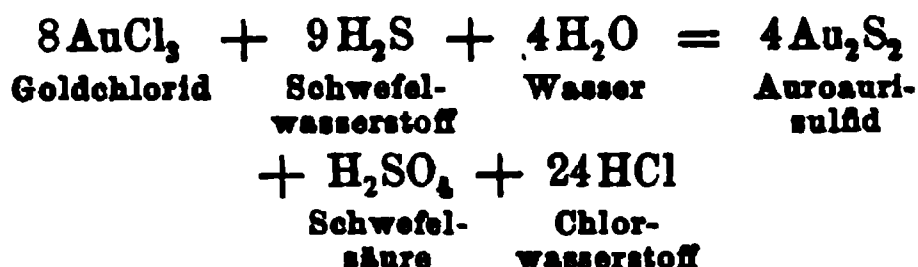


unter Abscheidung von Gold reduziert und letzteres schlägt sich auf den Glaswänden gleichmässig und glänzend nieder.

**Erkl. 1895.** Während die der Goldchlorwasserstoffsäure ( $\text{H}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$ ) entsprechende Goldjodwasserstoffsäure ( $\text{H}_2\text{Au}_2\text{J}_6$ ) nicht bekannt ist, sind Salze der letzteren wie das Kaliumgoldjodid =  $\text{K}_2\text{Au}_2\text{J}_6$  bekannt. Dieselben sind den Goldchloriddoppelsalzen ähnlich.

**Erkl. 1896.** Von Schwefelverbindungen des Goldes sind das Aurosulfid =  $\text{Au}_2\text{S}$  und das Auroaurisulfid =  $\text{Au}_2\text{S}_2$  bekannt, während das dem Goldoxyd entsprechende Goldsulfid =  $\text{Au}_2\text{S}_3$  nach Krüss nicht existiert.

Das Auroaurisulfid =  $\text{Au}_2\text{S}_2$  bildet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine kalte neutrale Goldchloridlösung entsprechend der Gleichung:



Dasselbe bildet einen schwarzen, in Säuren, mit Ausnahme von Königswasser, unlöslichen, in Einfachschwefelalkalien beim Erwärmen löslichen Niederschlag.

**Erkl. 1897.** Von sonstigen Verbindungen des Goldes und Metalloiden sei noch das Knallgold erwähnt, welches schon den Alchymisten bekannt war, beim Fällen neutraler Goldchloridlösungen mit Salmiakgeist entsteht und die Zusammensetzung:  $\text{AuN}_2\text{H}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  besitzt. Beim Erhitzen, beim Reiben und durch Stoss explodiert es heftig.

**Erkl. 1898.** Unter Goldpurpur oder Cassiuschem Goldpurpur versteht man dasjenige Produkt, welches aus verdünnten Goldchloridlösungen durch Zinnchlorür und Zinnchlorid enthaltende Lösungen abgeschieden wird. Die Zusammensetzung derselben ist nicht sicher bekannt. Dasselbe wird in der Porzellanmalerei vielfach benutzt.

wasserstoffsäure und Salpetersäure bestehenden Gemische.

Beim Eindampfen seiner Lösungen hinterbleibt es als dunkelrot gefärbte nicht zerfliessliche Salzkruste. Dasselbe ist in seinen Lösungen weit zersetzlicher als das Chlorid; in Wasser löst es sich schwer, leichter in Aether mit fast schwarzer Farbe. Dasselbe bildet analoge Doppelsalze wie das Chlorid.

7). Das Goldjodid oder Aurijodid =  $\text{Au}_2\text{J}_6$  scheidet sich beim Vermischen wässriger Goldchlorid- und Jodkaliumlösungen gemäss der Gleichung:

$\text{Au}_2\text{Cl}_6 + 6\text{KJ} = \text{Au}_2\text{J}_6 + 6\text{KCl}$   
Goldchlorid Jodkalium Goldjodid Chorkalium  
aus und zwar als dunkelgrüner Niederschlag, welcher aber äusserst unbeständig ist und schon beim Trocknen unter Abgabe von Jod in Jodür übergeht. Dasselbe gleicht sonst dem Goldbromid und -chlorid auch in seiner Fähigkeit mit Haloidsalzen Doppelsalze<sup>1)</sup> zu bilden.

Dasselbe findet in der Medizin ähnlich wie das Chlorid Verwendung<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1895.

<sup>2)</sup> „ „ 1896, 1897 u. 1898.

#### IV. Ueber das Platin.

Symbol = Pt. Atomgewicht = 194,5. Vierwertig.

**Frage 340.** Auf welche Weise wird Platin gewonnen und welche Eigenschaften besitzt dasselbe?

**Erkl. 1899.** Der Engländer Watson fand 1750 in einem aus dem goldhaltigen Sande des Flusses Pinto in Neugranada stammenden Material ein neues Metall, welches von dem

**Antwort.** Das Platin<sup>1)</sup>, welches zusammen mit den übrigen sog. Platinmetallen (Palladium, Iridium, Ruthenium, Rhodium und Osmium) im Platinerz gediegen vorkommt und gewöhnlich 50—80%

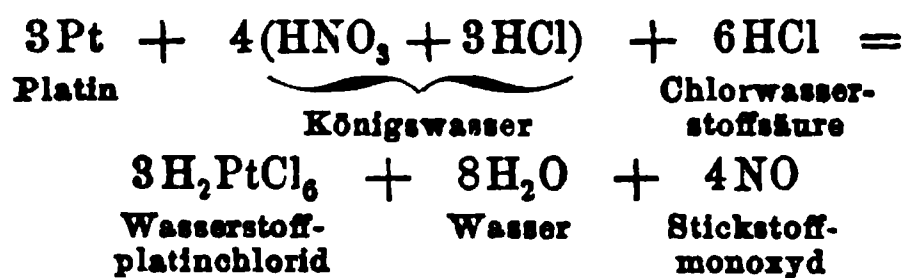
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1899.



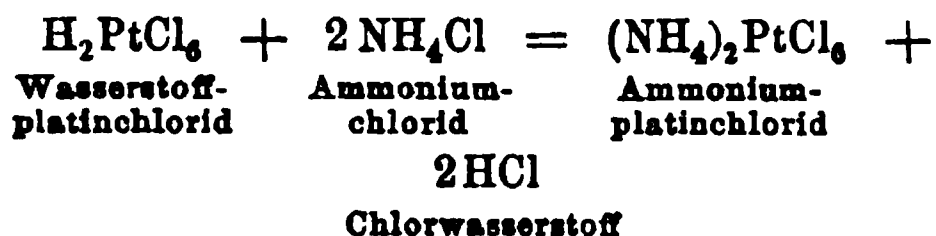
Schweden *Scheffer* näher untersucht und als weisses Gold bezeichnet wurde, während dasselbe in Spanien die Bezeichnung *Platina* (von *Plata* = Silber) wegen seiner Farbe erhielt. In dem so genannten Metall entdeckte *Wollaston* (1803) neben dem in grösster Menge vorkommenden Platin noch zwei andere Metalle, die er *Palladium* und *Rhodium* nannte. Ausser letzteren fand im gleichen Jahre *Tennant* noch zwei neue nach ihm *Iridium* und *Osmium* benannte Metalle, denen 1845 *Claus* als sechstes Metall noch das *Ruthenium* zugesellte, welche sämtlich in dem anfänglich als rein angenommenen gediegenen Platin des Platinerzes vorkommen.

Wie das Gold kommt das gediegene Platin nur im aufgeschwemmten Lande und im Sande einiger Flüsse vor, teils in runden, teils in eckigen Körnern. Ausser in Amerika (Neu-Granada, Ecuador und Venezuela) findet es sich besonders im russischen Asien am Ostabhange des Urals. Es kommt auch sonst noch (z. B. in Australien), im allgemeinen ziemlich verbreitet, aber doch immer nur in geringen Mengen vor und begleitet meist das Gold im Goldsande. Aus dem platinhaltigen Sande wird das Platin in ähnlicher Weise wie das Gold durch Waschen und Schlämmen gewonnen, wobei man das sog. Platinerz erhält, welches ausser den oben genannten Platinmetallen meist noch Titaneisen, Magneteisen, Zircon, Quarz, bisweilen auch Eisen- und Kupferkies enthält.

**Erkl. 1900.** Platin löst sich in Königswasser bei Anwesenheit überschüssiger Salzsäure im Sinne der Gleichung



**Erkl. 1901.** Aus dem Wasserstoffplatinchlorid oder der Platinchlorwasserstoffsäure entsteht auf Zusatz von Salmiak das Ammoniumplatinchlorid entsprechend der Gleichung:



**Erkl. 1902.** Beim Glühen des Ammoniumplatinchlorids =  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  hinterbleibt das Platin als schwammartige Masse, sog. Platinschwamm, welcher früher ausschliesslich zur Herstellung der Platingegenstände benutzt wurde, indem man denselben in Formen presste, glühte und schliesslich aushämmerte. Später wurde meistens das Platin in besonders konstruierten Knallgasgebläsen<sup>1)</sup> geschmolzen, dann in Formen gegossen und hierauf ausgehämmt. Noch vorteilhafter soll sich das Platin in den sog. elektrischen Schmelzöfen ver-

des letzteren beträgt, wird ausschliesslich aus dem Platinerz gewonnen.

Die hierzu erforderliche „Trennung der Platinmetalle“ wird im allgemeinen in der folgenden Weise durchgeführt: Man behandelt zunächst genanntes Erz mit verdünntem Königswasser, um zuerst das fast nie fehlende Gold zu beseitigen, welches sich in dem angewandten Lösungsmittel auflöst. Sobald alles Gold extrahiert ist, entzieht man dem Rückstande mittelst konzentriertem Königswasser<sup>1)</sup> Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium und einen Teil des Iridiums. Bei wiederholter Behandlung mit konzentriertem Königswasser, zweckmässig bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure, gehen die letztgenannten Elemente (mit Ausnahme des Iridiums) vollständig in Lösung, während Osmium und Iridium in legierter Form zurückbleiben. Zu der erhaltenen Lösung, welche das Platin als Wasserstoffplatinchlorid =  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  enthält, wird Salmiak hinzugesetzt<sup>2)</sup>. Hierdurch wird fast ausschliesslich das Platin als Ammoniumplatinchlorid oder Platinsalmiak =  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  ausgefällt. Durch Glühen und Pressen des Niederschlages<sup>3)</sup> wird ein ziemlich reines (iridiumhaltiges) Platin gewonnen, welches als Material zur Herstellung von Platingefässen direkt verwendbar ist.

Das metallische Platin ist von grau-licher Farbe und besitzt das spezifische Gewicht von 21,25—21,5. Dasselbe kristallisiert regulär und kommt natürlich (im Platinerz) in würfelförmigen, bisweilen oktaedrischen Kristallen vor. Es ist sehr hämmerbar und lässt sich zu dünnstem Blech und Draht auswalzen bzw. ausziehen. Bei Weissglut erweicht es, ohne eigentlich zu schmelzen, und ist dann schweisssbar. An der Luft ist es vollständig unveränderlich<sup>4)</sup>, desgleichen im Wasser und in Säuren mit Ausnahme des Königswassers<sup>5)</sup>, von welchem es gelöst wird. Von Alkalien, Al-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1900.

<sup>2)</sup> „ „ 1901.

<sup>3)</sup> „ „ 1902.

<sup>4)</sup> „ „ 1903.

<sup>5)</sup> „ „ 1904.

<sup>1)</sup> S. Bd. I, Antw. auf Fr. 91 u. 92.

arbeiten lassen, so dass jetzt vielfach der von *W. Siemens* konstruierte, mit einer Dynamomaschine in Verbindung stehende Schmelzofen benutzt wird.

**Erkl. 1903.** Ein Gehalt an Iridium vergrößert noch die Beständigkeit des Platins.

**Erkl. 1904.** Ueber die Löslichkeit des Platins in Königswasser vgl. Antw. auf Frage 229, Band I.

**Erkl. 1905.** Platinmohr wird am besten erhalten, wenn man Platinchlorür ( $\text{PtCl}_2$ ) in heisser konzentrierter Kalilauge löst und in die so erhaltene Auflösung Alkohol eintropfen lässt. Das aus dem Chlorür entstehende Platinhydroxydul wird, indem der Alkohol zu Kohlendioxyd verbrannt wird, zu äusserst fein verteiltem schwarzem sog. Platinmohr reduziert.

Platinschwamm wird durch Glühen von Ammoniumplatinchlorid, sog. Platinsalmiak gewonnen.

**Erkl. 1906.** Bringt man eine glühende Platinspirale in ein aus Luft und Leuchtgas bestehendes Gemenge, wie es z. B. ein nicht geschlossener *Bunsen'scher* Brenner ausströmt, so glüht die Spirale weiter, indem auf ihrer Oberfläche die Verbrennung des Gasgemisches in Folge des kondensierten Sauerstoffs stattfindet.

Auch Wasserstoff, welcher gegen fein verteiltes Platin (Platinschwamm) geleitet wird, entzündet sich, nachdem zuvor der Platinschwamm ins Glühen gekommen ist. Auf diese Fähigkeit des letzteren, Wasserstoff zu entzünden, beruht die sog. *Döbereiner'sche* Zündmaschine (vgl. Bd. I, Antwort auf Frage 89 und Exp. 50).

**Erkl. 1907.** Weil das Platin sich mit verschiedenen Metallen zu leicht schmelzbaren Legierungen vereinigt, dürfen in Platintiegeln z. B. derartige Substanzen nicht geschmolzen werden.

**Erkl. 1908.** Beim Glühen über der *Bunsen'schen* Flamme oder der Spiritusflamme erleidet das Platin allmählig eine Veränderung, wodurch es brüchig wird.

**Erkl. 1909.** Ueber die Verarbeitung des Platins vgl. Erkl. 1902.

**Erkl. 1910.** Ueber die Verwendung von Platingefässen behufs Konzentration der Schwefelsäure vgl. Erkl. 1495, Bd. I.

**Erkl. 1911.** Dauerhafte Verplatinierung konnte bis jetzt nur durch Plattierung erreicht werden.

kalisulfiden und -cyaniden wird es erst bei Glühhitze angegriffen. Erst im Knallgasgebläse bei einer Temperatur von ungefähr  $1770^\circ$  schmilzt es, wobei es in Spuren verdampft. Von Chlor Brom und Jod wird es leicht angegriffen. Aehnlich dem Silber absorbiert es beim Schmelzen Sauerstoff, der beim Abkühlen wieder entweicht; aber auch bei gewöhnlicher Temperatur besitzt es die Eigenschaft, auf seiner Oberfläche Sauerstoff zu verdichten und zwar am meisten, wenn es sich in fein verteiltem Zustande<sup>1)</sup> befindet (Platinmohr und Platinschwamm). Vermittelt dieses Verhaltens, Sauerstoff auf seiner Oberfläche zu verdichten oder zu kondensieren, lässt sich das metallische Platin besonders in fein verteiltem Zustande zur Einleitung einer Reihe von chemischen Umsetzungen<sup>2)</sup> benutzen. Charakteristisch ist die Eigenschaft desselben, dass es bei Rotglut für Wasserstoffgas durchlässig, während es für andere Gase undurchlässig ist.

Mit Phosphor und Arsen, ferner mit vielen Schwermetallen z. B. Blei vereinigt sich das Platin zu leicht schmelzbaren Legierungen<sup>3)</sup>.

Das Platin<sup>4)</sup> dient hauptsächlich zur Herstellung zahlreicher in der chemischen Industrie und den chemischen Laboratorien verwendeter Gefässe etc. wie Abdampfschalen, Tiegel, Blech und Draht, ferner zum Verplatinieren<sup>5)</sup> gewisser Gegenstände,

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1905.

<sup>2)</sup> „ „ 1906.

<sup>3)</sup> „ „ 1907 u. 1908.

<sup>4)</sup> „ „ 1909 u. 1910.

<sup>5)</sup> „ „ 1911.

## 134). Ueber die Verbindungen des Platins.

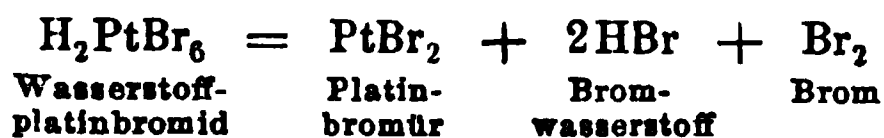
**Frage 341.** Was ist über die wichtigeren Verbindungen des Platins bemerkenswert?

**Erkl. 1912** Ausser dem Platinoxydul =  $\text{PtO}$  und dem Platinoxyd =  $\text{PtO}_2$  existiert noch das Platinoxyduloxyd =  $\text{Pt}_3\text{O}_4$ , welches als Gemenge von  $\text{PtO}_2 + 2\text{PtO}$  betrachtet werden kann. Dasselbe entsteht beim Erhitzen von wasserfreiem Natriumplatinchlorid =  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  und kohlsaurem Natrium, besitzt aber nur theoretisches Interesse.

**Erkl. 1913.** Von dem Platinoxydul =  $\text{PtO}$  leiten sich die Platinoxydulsalze ab, von denen näher nur das Platinchlorür ( $\text{PtCl}_2$ ), Platinbromür ( $\text{PtBr}_2$ ), Platinjodür ( $\text{PtJ}_2$ ) bzw. deren Doppelsalze näher untersucht sind. Von den Platinoxydulsalzen von Sauerstoffsäuren sind verschiedene schweflige saure und salpetrige saure Doppelsalze von komplizierterer Zusammensetzung bekannt. Dieselben besitzen aber keinerlei praktische Bedeutung.

**Erkl. 1914.** Die Umsetzungen, welche die üblichen chemischen Reagentien in den Lösungen der Platinoxydulsalze, z. B. in einer solchen von Platinchlorür hervorrufen, sind gleichfalls nicht eingehender untersucht. Erwähnt sei, dass in Platinchlorürlösungen Salmiakgeist eine grüngefärbte kristallinische Fällung, Jodkalium unter vorübergehender Braunfärbung eine solche von schwarzem Jodplatin und Schwefelwasserstoff einen Niederschlag von Schwefelplatin erzeugt.

**Erkl. 1915.** Das Platinbromür =  $\text{PtBr}_2$  hinterbleibt beim Erhitzen des Wasserstoffplatinbromids =  $\text{H}_2\text{PtBr}_6$  auf ca.  $200^\circ$ , wobei letzteres unter Freiwerden von Brom und Bromwasserstoff entsprechend der Gleichung:



entsteht. Dasselbe bildet ein blaugrünes in Wasser unlösliches, in Bromwasserstoffsäure mit braunroter, in Bromkalium mit gelber Farbe lösliches Pulver.

Es ist in seinem Verhalten dem Platinchlorür ähnlich und vermag auch mit den Alkalibromiden Doppelsalze zu bilden, wie z. B. Kaliumplatinbromür =  $\text{K}_2\text{PtBr}_4$ .

**Erkl. 1916.** Das Platinjodür, welches beim Kochen von Platinchlorür mit einer konzentrierten Lösung von Jodkalium entsteht, bildet ein schwarzes in allen Lösungsmitteln unlösliches Pulver, welches beim Erhitzen unter Freiwerden von Jod Zersetzung erleidet.

**Antwort.** Das Platin bildet, wie das Palladium, vorwiegend zwei Reihen von Verbindungen:

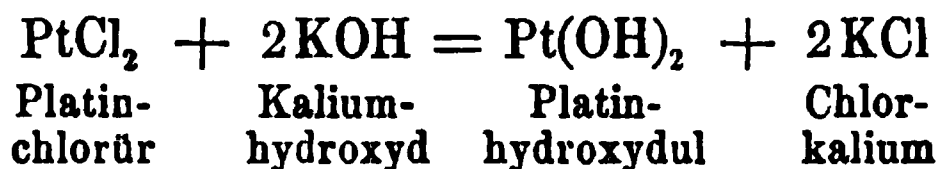
a). Platinoxydul- oder Platinverbindungen von der allgemeinen Formel  $= \text{Pt m}^I$ ,

b). Platinoxyd- oder Platinverbindungen vom allgemeinen Typus  $= \text{Pt m}^I$ .

Von Wichtigkeit sind hauptsächlich die folgenden Verbindungen:

- 1). Platinoxydul =  $\text{PtO}$ ,
- 2). Platinchlorür =  $\text{PtCl}_2$ ,
- 3). Platinoxyd =  $\text{PtO}_2$ ,
- 4). Platinchlorid =  $\text{PtCl}_4$ ,
- 5). Platindisulfid =  $\text{PtS}_2$ .

1). Platinoxydul =  $\text{PtO}$  wird erhalten, wenn man das bei der Einwirkung von Alkalilaugen auf Platinchlorür gemäss der Gleichung:



entstehende Platinhydroxydul =  $\text{Pt(OH)}_2$  erhitzt, wobei dasselbe unter Verlust von 1 Molekul Wasser in Platinoxydul übergeht:



Platinhydroxydul    Platinoxydul    Wasser

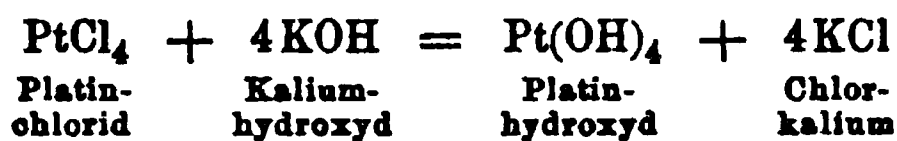
Dasselbe<sup>1)</sup> bildet ein violettes Pulver, welches beim Glühen metallisches Platin hinterlässt und mit brennbaren Körpern zusammen erhitzt verpufft. Von leicht oxidierbaren Substanzen wird es zu metallischem Platin, sog. Platinschwarz oder Platinmohr reduziert.

2). Das Platinchlorür =  $\text{PtCl}_2$  erhält man am besten durch Verdampfen einer Lösung von Wasserstoffplatinchlorid ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) zur Trockne und Erhitzen des Rückstandes bei ungefähr  $230^\circ$ , bis die Entwicklung von Chlor beendet ist. Die Bildung desselben erfolgt in der Weise, dass aus 1 Molekul Wasserstoffplatinchlorid 2 Molekule Chlorwasserstoffgas

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1912 u. 1913.

**Erkl. 1917.** Wichtiger als die Platinoxydverbindungen sind die vom Platinoxyd =  $\text{PtO}_2$  oder Platinoxydhydrat =  $\text{Pt}(\text{OH})_4$  sich ableitenden Platinoxydverbindungen, unter denen besonders das Platinchlorid von grösster Bedeutung ist.

**Erkl. 1918.** Bei der Zersetzung des Platinchlorids mittelst Alkalien z. B. Kalilauge entsteht entsprechend der Gleichung:



Platinhydroxyd =  $\text{Pt}(\text{OH})_4$ . Da nun letzteres in überschüssigem Alkali löslich, in Essigsäure aber unlöslich ist, so behandelt man das nach obiger Gleichung erhaltene Reaktionsgemisch mit Essigsäure. Hierbei scheidet sich das im überschüssigen Alkali gelöste Platinhydroxyd aus.

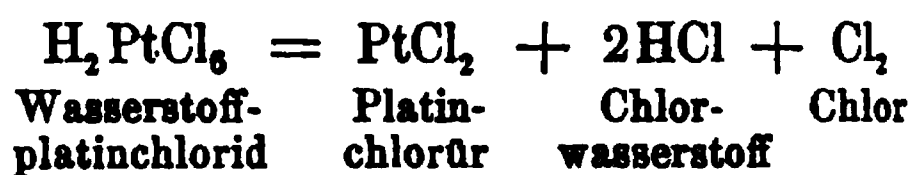
**Erkl. 1919.** Das Platinhydroxyd =  $\text{Pt}(\text{OH})_4$  besitzt basischen und sauren Charakter, da es sich einerseits in Säuren, andererseits in Alkalien auflöst.

**Erkl. 1920.** Bei der Darstellung des Platinoxyds durch Erhitzen des Platinhydroxyds darf man die Temperatur nicht zu hoch steigern, da andererseits das Platinoxyd sich leicht unter Sauerstoffverlust in metallisches Platin verwandelt.

**Erkl. 1921.** Von den beim Auflösen des Platinhydroxyds in Säuren entstehenden Salzen sind nur die Haloidsalze wie Platinchlorid =  $\text{PtCl}_4$ , Platinbromid =  $\text{PtBr}_4$ , Platinjodid =  $\text{PtJ}_4$  und Platinfluorid =  $\text{PtF}_4$  beständig, während die Platinsalze der sauerstoffhaltigen Säuren wie z. B. das Platinsulfat =  $\text{Pt}(\text{SO}_4)_2$  äusserst leicht zersetzlich sind.

**Erkl. 1922.** Die beim Auflösen von Platinhydroxyd in Alkalien entstehenden Salze, die sog. Platinate, scheinen keine konstante Zusammensetzung zu besitzen, wenigstens ist es bislang nicht gelungen, Verbindungen von der Formel  $\text{Pt}(\text{Om}^I)_4$  bzw.  $\text{PtO}(\text{Om}^I)_2$  zu erhalten. Verdampft man eine derartige Lösung zur Trockne und behandelt man den Rückstand mit wenig Wasser, so scheiden sich sog. Polyplatinate als schwachlösliche gelbrote Pulver aus, von denen das Natriumpolyplatinat die Formel =  $\text{Na}_2\text{Pt}_3\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$  besitzt.

und 1 Molekul Chlor austreten entsprechend der Gleichung:



Es<sup>1)</sup> wird hierbei als ein grüngraues Pulver erhalten. In Wasser ist es völlig unlöslich, gegen Schwefelsäure und Salpetersäure ist es beständig, von heisser Salzsäure wird es dagegen gelöst. Bei der Behandlung mit Alkalien geht es in Platinhydroxydul über. Mit den Chloriden der Alkalimetalle vereinigt es sich zu einer Reihe leicht löslicher Doppelsalze wie:



u. s. w., welche sich von der Platinochlorwasserstoffsäure =  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  ableiten, die ihrerseits in Lösung beim Auflösen des Chlorürs in Salzsäure erhalten wird<sup>2)</sup>.

3). Platinoxyd<sup>3)</sup> =  $\text{PtO}_2$  ist am einfachsten aus dem Platinchlorid =  $\text{PtCl}_4$  darzustellen, indem man zu einer Lösung des letzteren Natronlauge hinzufügt, mit Essigsäure darauf übersättigt und das als rotbraunen Niederschlag erhaltene Platinhydroxyd =  $\text{Pt}(\text{OH})_4$  bei nicht zu hoher Temperatur erhitzt<sup>4)</sup>. Letzteres verliert dann 2 Molekule Wasser und verwandelt sich entsprechend der Gleichung:



in Platinoxyd.

Dasselbe bildet, auf diese Weise erhalten, ein schwarzes Pulver, welches in Wasser und Säuren absolut unlöslich ist und bei höherer Temperatur unter Freiwerden von Sauerstoff in metallisches Platin übergeht.

Das genannte dem Platinoxyd =  $\text{PtO}_2$  entsprechende Platinhydroxyd =  $\text{PtO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Pt}(\text{OH})_4$  besitzt die Eigenschaft, sich in Säuren, mit Ausnahme von Essigsäure, unter Bildung von Pla-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1914.

<sup>2)</sup> „ „ 1915 u. 1916.

<sup>3)</sup> „ „ 1917, 1918, 1919.

<sup>4)</sup> „ „ 1920.



**Erkl. 1923.** Wichtig ist, dass auch beim Schmelzen von Alkali in Platingefässen derartige Platinate entstehen; hierauf beruht die Tatsache, dass Platin von schmelzendem Alkali stark angegriffen wird. Baryumhydroxyd und Salpeter wirken ähnlich.

**Erkl. 1924.** Das in den Laboratorien als Reagens gebrauchte Platinchlorid, welches durch Auflösen von Platin in Königswasser gewonnen wird und daher eigentlich Platinchlorwasserstoffsäure ( $H_2PtCl_6$ ) darstellt, findet hauptsächlich Verwendung zum Nachweis und zur Trennung der Alkalimetalle. Ueber die Alkalichlorplatinate vergl. Erkl. 250.

Wichtig ist, dass von den Alkalichlorplatinaten nur das Natriumplatinchlorid  $= Na_2PtCl_6$  in Wasser leicht löslich ist, während die analogen Kalium-, Rubidium-, Caesium- und Ammoniumverbindungen durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet sind.

Von den Chlorplatinaten dient das Ammoniumplatinchlorid zur Darstellung des sog. Platinschwamms, da es beim Erhitzen unter Freiwerden von Chlor und Entweichen von Salmiak in schwammiges metallisches Platin zerlegt wird.

Ausser den Alkalichlorplatinaten sind auch die analogen Doppelsalze verschiedener Erdalkali-, Erd- und Schwermetalle bekannt.

**Erkl. 1925.** Beim Erhitzen von Platinschwamm mit Brom und Bromwasserstoff im geschlossenen Rohr auf  $180^\circ$  bildet sich das dem Chlorid entsprechende Platinbromid  $= PtBr_4$ , welches beim Eindampfen als schwarzbraunes, nicht zerfliessliches Pulver zurückbleibt.

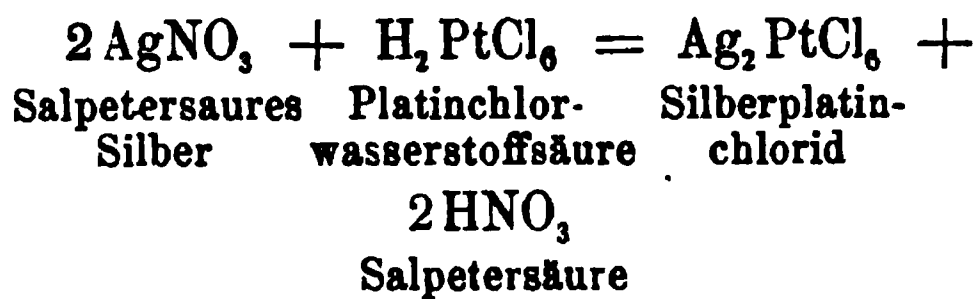
Wird Platin in einem aus Bromwasserstoff und Salpetersäure bestehendem Gemische aufgelöst, so bildet sich Wasserstoffplatinbromid  $= H_2PtBr_6$ , das in seinen Lösungen beim Vermischen mit Alkali-, Erdalkali- und gewissen Metallbromiden die den Chlorplatinaten entsprechenden Bromplatinate wie Kaliumplatinbromid  $= K_2PtBr_6$  etc. bildet.

**Erkl. 1926.** Das Platinjodid  $= PtJ_4$ , durch Zersetzung einer neutralen Lösung von Platinchlorid mit Jodkalium oder Jodwasserstoffsäure gewonnen, bildet ein braunschwarzes, in Wasser unlösliches Pulver. Von Jodwasserstoffsäure wird es unter Bildung von Wasserstoffplatinjodid  $= H_2PtJ_6$  gelöst, von welcher sich die sog. Jodplatinate wie Kaliumplatinjodid  $= K_2PtJ_6$  ableiten.

**Erkl. 1927.** Das Platinfluorid  $= PtF_4$  ist nicht eingehend untersucht.

tinoxysalzen zu lösen<sup>1)</sup>, von denen die sauerstoffhaltigen äusserst leicht zersetzlich und daher nicht näher untersucht sind. Das Hydroxyd löst sich aber auch in Alkalien<sup>2)</sup> ähnlich dem Aluminiumhydroxyd, wobei die sog. Platinate<sup>3)</sup> erhalten werden, welche sich auch beim Schmelzen von Platin mit Alkalien bilden.

4). Das Platinchlorid<sup>4)</sup>  $= PtCl_4$  wird am besten durch Einwirkung von 2 Molekullen Silbernitrat auf 1 Molekul Platinchlorwasserstoffsäure und Behandeln des nach der Gleichung:



entstehenden Niederschlages von Silberplatinchlorid mit Wasser erhalten, wobei dasselbe in unlösliches Chlorsilber und lösliches Platinchlorid zerlegt wird. Beim Eindampfen der vom Chlorsilber abfiltrierten Lösung hinterbleibt das Platinchlorid ( $PtCl_4$ ) als rote kristallinische, nicht zerfliessliche, vier Molekule Wasser enthaltende Masse. Beim Auflösen von Platin in Königswasser entsteht obige Platinchlorwasserstoffsäure, welche beim vorsichtigen Eindampfen in braunroten, sehr zerfliesslichen wasserhaltigen prismatischen Kristallen zurückbleibt, die beim Erhitzen Wasser und Salzsäure verlieren, während ein aus Platinchlorid und Platinchlorür bestehendes Gemenge zurückbleibt.

Bei der Behandlung der Platinchlorwasserstoffsäure mit Aetzalkalien oder Alkalisalzen entstehen die Salze der genannten Säure, welche man auch als Doppelsalze von Platinchlorid mit Alkalihaloidsalzen betrachten kann. Zu diesen sog. Chlorplatinaten gehören das



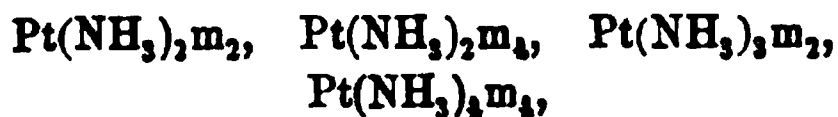
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1918 u. 1921.

<sup>2)</sup> „ „ 1922.

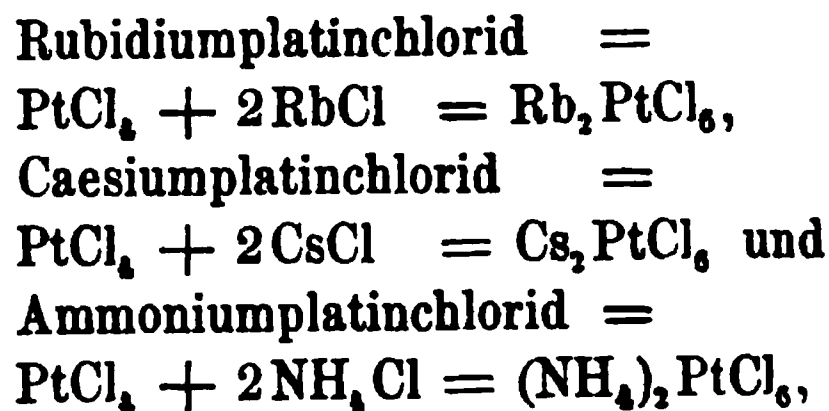
<sup>3)</sup> „ „ 1923.

<sup>4)</sup> „ „ 1918, 1919, 1924.

**Erkl. 1928.** Wie das Kobalt (vgl. Erkl. 1428) vermögen die Platinverbindungen mit Ammoniak eine grosse Zahl von Stickstoffverbindungen zu bilden. Dieselben werden z. B. durch Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorür erhalten und entsprechen den Formeln:



worin m ein Halogenatom oder ein einwertiges Säureradikal bedeutet. Die Konstitution dieser Verbindungen ist aber noch nicht aufgeklärt.



welche in Wasser schwer löslich sind, während das analoge Natriumplatinchlorid von der Zusammensetzung:



sich leicht in Wasser löst. Diese sog. Chlorplatinate zerfallen beim Erhitzen in Chlor, Alkalichlorid und metallisches Platin<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1925, 1926, 1927, 1928.

## V. Ueber das Palladium.

Symbol = Pd. Atomgewicht = 106. Vierwertig.

**Frage 342.** Was ist über die Gewinnung und Eigenschaften des Palladiums anzuführen?

**Erkl. 1929.** Ueber die Auffindung des Palladiums vgl. Erkl. 1899.

**Erkl. 1930.** Wie in der Antwort auf Frage 341 angegeben, erhält man beim Behandeln des Platinerzes mit Königswasser eine Lösung, welche ausser dem Platin noch Palladium (dieses als Chlorür =  $\text{PdCl}_2$ ), Rhodium, Ruthenium und einen Teil des Iridiums enthält. Nachdem das Platin als Platinsalmiak niedergeschlagen ist, zersetzt man die abgegossene Lösung durch metallisches Zink oder Eisen, wodurch Palladium, Rhodium, Ruthenium und Iridium als Metalle abgeschieden werden. Dieser sog. gefällte Platinrückstand wird zur Entfernung des etwa beigemengten Zinks oder Eisens zunächst mit Salzsäure behandelt, dann in Königswasser gelöst und nach dem Neutralisieren mittelst Soda das Palladium durch Cyanquecksilber =  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  als unlösliches Palladiumcyanür =  $\text{Pd}(\text{CN})_2$  abgeschieden. Letzteres wird abfiltriert, ausgewaschen und durch Glühen in Palladium verwandelt.

Nach *Bunsen* verfährt man im Prinzip folgendermassen: Die, wie oben angegeben, erhaltenen Platinrückstände werden mit der Hälfte ihres Gewichtes an Salmiak im hessischen Tiegel bis zur Verflüchtigung desselben erhitzt. Nach dem Erkalten erhitzt man mit dem dreifachen

**Antwort.** Das metallische Palladium<sup>1)</sup>, welches unter anderem durch Erhitzen von Palladiumjodür =  $\text{PdJ}_2$ , entsprechend der Gleichung:



erhalten wird<sup>2)</sup>, besitzt eine dem Platin ähnliche (etwas weissere) Farbe. Sein Schmelzpunkt liegt bedeutend niedriger als der des letztgenannten Metalls, indem es bereits gegen 1500° erweicht. An der Luft wird es langsam, schneller beim Glühen, an der Oberfläche infolge von Oxidation matt, während es bei höherer Temperatur wieder Metallglanz annimmt, indem das bei niedriger Temperatur entstandene Oxyd wieder reduziert wird. Das Palladium besitzt in hohem Grade die Fähigkeit, Wasserstoff zu absorbieren. Gegen Säuren zeigt es folgendes Verhalten: Von Salpetersäure wird es gelöst, von Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure aber erst beim Kochen und in sehr feiner Verteilung. Am leichtesten löst

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1929.

<sup>2)</sup> „ „ 1930.



Gewichte Salpetersäure, dampft bis zur Syrupkonsistenz ein. Rhodium, Ruthenium, Osmium und Iridium bleiben ungelöst, während Palladium (nebst den geringen Mengen nie fehlenden Platins) infolge des freigewordenen Chlors in lösliches Palladiumchlorür =  $\text{PdCl}_2$  (bezw. Platinchlorid =  $\text{PtCl}_4$ ) übergeführt werden. Auf Zusatz von Wasser erhält man eine Lösung von Palladiumchlorür und Platinchlorid, aus welcher sich auf Zusatz von Chlorkalium das Kaliumplatinchlorid =  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  abscheidet, während das Kaliumpalladiumbromür =  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  gelöst bleibt. Nach dem Abfiltrieren des Chlorplatinats neutralisiert man die Lösung vorsichtig mit Natronlauge und scheidet dann durch Jodkalium das gesamte Palladium als Palladiumjodür =  $\text{PdJ}_2$  aus.

es sich in Königswasser, von dem es in das lösliche Palladiumchlorür =  $\text{PdCl}_2$  übergeführt wird.

Wegen seiner schön weissen Farbe und seiner Beständigkeit gegen Schwefelwasserstoff (im Gegensatz zum Silber) wird das Palladiummetall häufig zur Herstellung von Skalen und Kreiseinteilungen an physikalischen Instrumenten benutzt.

## 135). Ueber die Verbindungen des Palladiums.

**Frage 343.** Was ist über die wichtigeren Palladiumverbindungen zu bemerken?

**Erkl. 1931.** Von den Palladiumverbindungen sind diejenigen der Oxydulreihe am beständigsten und daher eingehender untersucht als diejenigen der Oxydreihe.

**Erkl. 1932.** Der Palladiumwasserstoff =  $\text{Pd}_2\text{H}$ , welcher in reiner Form nach Untersuchung von *Debray* eine chemische Verbindung von obiger Formel darstellt und dem Kaliumwasserstoff beziehungsweise Natriumwasserstoff entspricht, ist in wissenschaftlicher Hinsicht nicht ohne Interesse. Aus dem spezifischen Gewichte desselben folgt nach *Graham*, dass der im Palladiumwasserstoff enthaltene Wasserstoff ein spezifisches Gewicht von 0,62 besitzt und die genannte Verbindung als eine Legierung zu betrachten ist, in der Wasserstoff die Rolle eines Metalls spielt. Es würde hiernach das gewöhnliche Wasserstoffgas als ein bei gewöhnlicher Temperatur gasförmiges Metall zu betrachten sein.

**Erkl. 1933.** *Graham*, welcher die Eigenschaft des Palladiums, Wasserstoff zu absorbieren, entdeckte und dieselbe als Occlusion bezeichnete, hat durch eingehende Untersuchung gefunden, dass im Vakuum frisch ausgeglühte Palladiumfolie bei gewöhnlicher Temperatur ca. 376 Volume, bei 90° ca. 640 Volume und bei 245° etwa 526 Volume an Wasserstoff aufnimmt, dass Palladiumschwamm noch stärker absorbierend wirkt und als negative Elektrode in schwach angesäuertem Wasser benutztes Palladium diese Eigenschaft am stärksten äussert, indem ein dazu verwandter Palladiumdraht sogar 935 Volume Wasserstoff aufnahm und dabei im Verhältnisse von 100:101,6 sich ausdehnte.

**Antwort.** Das Palladium bildet zwei Reihen von Verbindungen<sup>1)</sup>:

a). Palladiumoxydulverbindungen, welche der allgemeinen Formel =  $\text{Pdm}^{\text{I}}$ , entsprechen,

b). Palladiumoxydverbindungen, die sich von dem allgemeinen Typus =  $\text{Pdm}^{\text{I}}$ , ableiten.

Von den Palladiumverbindungen besitzen Wichtigkeit:

- 1). Palladiumwasserstoff =  $\text{Pd}_2\text{H}$ ,
- 2). Palladiumoxydul =  $\text{PdO}$ ,
- 3). Palladiumchlorür =  $\text{PdCl}_2$ ,
- 4). Palladiumjodür =  $\text{PdJ}_2$ ,
- 5). Palladiumchlorid =  $\text{PdCl}_4$ .

1). Der Palladiumwasserstoff<sup>2)</sup> =  $\text{Pd}_2\text{H}$  oder  $\text{Pd}_4\text{H}_2$  bildet sich beim Aufbewahren, schneller beim Erhitzen von Palladium in einer Wasserstoffatmosphäre und entsteht ferner, wenn man bei der Zersetzung des Wassers mittelst des elektrischen Stroms als negative Elektrode ein Palladiumblech anwendet, indem auf diese Weise der bei der Zersetzung des Wassers gebildete Wasserstoff von dem als Elektrode benutzten Palladiumblech aufgenommen wird, welches seinen Metallglanz beibehält, aber spezifisch leichter wird und sich etwas ausdehnt.

Der so entsandene Palladiumwasser-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1931.

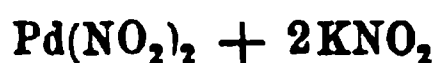
<sup>2)</sup> „ „ 1932.

**Erkl. 1934.** Auch ein Palladiumsuboxyd =  $\text{Pd}_2\text{O}$  ist beschrieben. Dasselbe soll sich beim Erhitzen des Oxyduls =  $\text{PdO}$  bei anfangender Glühhitze bilden und ein schwarzes Pulver darstellen, welches erst bei stärkerer Glühhitze in Metall und Sauerstoff zerfällt. In Berührung mit Säuren löst es sich teilweise als Oxydulsalz, während unlösliches Palladiummetall zurückbleibt. Das sog. Anlaufen des Palladiums soll auf einer oberflächlichen Bildung dieses Suboxyds beruhen.

Das dem Palladiumsuboxyd entsprechende Palladiumsubchlorid =  $\text{Pd}_2\text{Cl}_2$  entsteht beim Erhitzen von Palladiumchlorür im Porzellantiegel, so lange noch Chlor entweicht. Dasselbe bildet eine leicht schmelzende hellrote kristallinische Masse, die an der Luft zerfließt, indem unter Ausscheidung von schwarzem Palladiummetall Palladiumchlorür gebildet wird.

**Erkl. 1935.** Es ist nicht sicher, ob das dem Palladiumoxydul =  $\text{PdO}$  entsprechende Oxydulhydrat =  $\text{Pd}(\text{OH})_2$  in reiner Form beim Zersetzen der Palladiumoxydulsalzlösungen mittelst Alkalien erhalten wird.

**Erkl. 1936.** Die Palladiumoxydulsalze sind auch in ihren Lösungen meist braungefärbt; man erhält die in Wasser löslichen beim Behandeln des Metalls mit Säuren, die in Wasser unlöslichen durch doppelte Umsetzung. Ausser dem Palladiumchlorür =  $\text{PdCl}_2$ , Palladiumjodür =  $\text{PdJ}_2$  sind noch das Palladiumbromür =  $\text{PdBr}_2$  und Palladiumfluorür =  $\text{PdF}_2$  bekannt, ferner das schwefelsaure Palladiumoxydul =  $\text{PdSO}_4$  und das salpetersaure Palladiumoxydul =  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ , während das salpetrigsaure Palladiumoxydul =  $\text{Pd}(\text{NO}_2)_2$  bislang nur als Doppelsalz mit Kaliumnitrit von der Formel:



erhalten werden konnte.

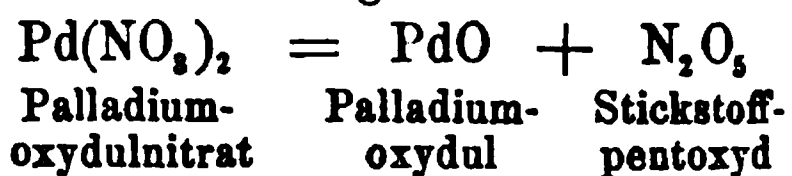
**Erkl. 1937.** Von den Doppelsalzen des Palladiumchlorürs mit den Alkalimetallen seien das Kaliumpalladiumchlorür =  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  und das Ammoniumpalladiumchlorür =  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$  erwähnt, von denen letzteres mit 1 Molekul Wasser in langen bronzefarbenen Prismen kristallisiert, während das erstere wasserfreie gelbbraune quadratische Prismen bildet.

Diese Doppelchlorüre werden durch Vermischen der wässrigen Lösungen der genannten Chloride und Eindampfen bis zur Kristallisation gewonnen.

**Erkl. 1938.** Dass beim Auflösen von Palladiumchlorür in konzentriertem Königswasser Palladiumchlorid ( $\text{PdCl}_2$ ) gebildet wird, ergiebt sich daraus, dass auf Zusatz von Chlorkalium zu einer solchen Lösung ein roter Niederschlag von Kaliumpalladiumchlorid =  $\text{K}_2\text{PdCl}_6$  abgeschieden wird.

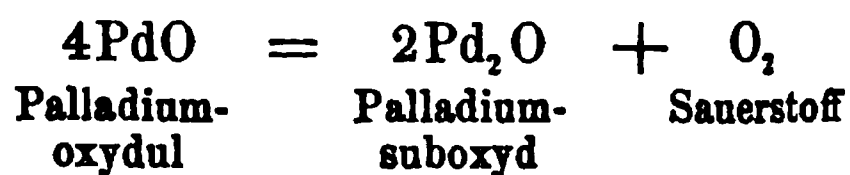
stoff<sup>1)</sup> besitzt die gleiche Farbe wie das Metall, ist an der Luft im allgemeinen beständig, giebt im Vakuum den absorbierten Wasserstoff wieder ab und verwandelt sich beim Erhitzen auf  $100^\circ$  — zuweilen auch schon beim Liegen an der Luft — in Palladium, indem der aufgenommene Wasserstoff zu Wasser oxidiert wird. Der Palladiumwasserstoff wirkt stark reduzierend, so z. B. verwandelt er mit grosser Leichtigkeit Eisenoxyd- in Eisenoxydulsalze, in Wasser gelöstes Chlor oder Jod in Chlorkwasserstoff- oder Jodwasserstoffsäure u. s. w. Wegen dieser stark reduzierenden Eigenschaften findet derselbe bisweilen Anwendung und zwar besonders da, wo es sich um Reduktionen handelt, die mittelst der sonst gebräuchlichen Mittel nicht ausgeführt werden können.

2). Das Palladiumoxydul<sup>2)</sup> =  $\text{PdO}$  hinterbleibt beim vorsichtigen Erhitzen des Palladiumoxydulnitrats, welches gemäss der Gleichung:



unter Entweichen von Stickstoffpentoxyd bzw. dessen weiteren Zersetzungsprodukten ins Oxydul übergeht.

Dasselbe<sup>3)</sup> bildet ein schwarzes Pulver, verwandelt sich bei höherer Temperatur unter Sauerstoffabgabe in Palladiumsuboxyd ( $\text{Pd}_2\text{O}$ ) entsprechend der Gleichung:



und löst sich — wenn auch schwierig — in den Säuren unter Bildung meist braungefärbter Oxydulsalze.

3). Das Palladiumchlorür<sup>4)</sup> =  $\text{PdCl}_2$  bildet sich beim Auflösen von fein verteiltem Palladium in Salzsäure oder beim Behandeln von Palladium mit Königswasser und scheidet sich aus den so gewonnenen Lösungen nach hinreichendem Konzentrieren in prismatischen wasserhaltigen

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1933.

<sup>2)</sup> „ „ 1934.

<sup>3)</sup> „ „ 1935.

<sup>4)</sup> „ „ 1936.

In seinen Lösungen erleidet das Palladiumchlorid leicht Zersetzung, da es sich bereits beim Verdünnen oder geringen Erwärmen der wie vorstehend angegeben erhaltenen Lösungen unter Freiwerden von Chlor in Chlorür =  $\text{PdCl}_2$  zurückverwandelt.

**Erkl. 1939.** Das Kaliumpalladiumchlorid =  $\text{K}_2\text{PdCl}_6$ , welches sich auch beim Einleiten von Chlor in eine heissgesättigte Lösung von Kaliumpalladiumchlorür erhalten lässt, bildet nach dem Waschen ein kristallinisches zinnoberrotes Pulver.

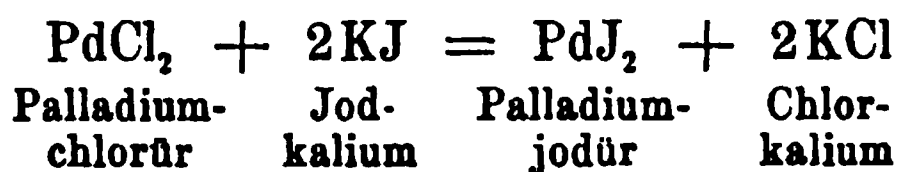
**Erkl. 1940.** Durch Sättigen von Palladiumchlorürlösung mit Chlor und Zusatz von Salmiaklösung scheidet sich das rotgefärbte kristallinische Ammoniumpalladiumchlorid =  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$  aus.

**Erkl. 1941.** Ausser dem Palladiumchlorid und dessen Doppelsalzen sind keine Palladiumoxydsalze weiter bekannt. Dieselben leiten sich von dem Palladiumoxyd =  $\text{PdO}_2$  ab, welches in reiner Form auch bislang noch nicht erhalten worden ist.

**Erkl. 1942.** Wie das Platin bildet auch das Palladium eine grosse Reihe stickstoffhaltiger Verbindungen, welche indessen keinerlei praktische Bedeutung besitzen.

Kristallen von der Zusammensetzung:  $\text{PdCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  aus. Dasselbe ist in Wasser löslich, verwandelt sich beim Erhitzen unter Abgabe von Chlor zunächst in das Palladiumsubchlorid dann in metallisches Palladium und bildet mit den Chloriden der Alkalimetalle lösliche, kristallinische Doppelsalze<sup>1)</sup>.

4). Das Palladiumjodür =  $\text{PdJ}_2$ , entsteht durch Wechselersetzung aus Palladiumchlorür und Jodkalium in wässriger Lösung im Sinne der Gleichung:



Dasselbe bildet einen schwarzen in Wasser ganz unlöslichen Niederschlag und löst sich auch nur schwer in Jodwasserstoffsäure. Beim Erhitzen giebt es Jod ab und verwandelt sich in metallisches Palladium. Mit den Jodiden der Alkalimetalle liefert es Doppelsalze.

5). Das Palladiumchlorid =  $\text{PdCl}_4$  bildet<sup>2)</sup> sich beim Auflösen von Palladiumchlorür in konzentriertem Königswasser, lässt sich aber nicht isolieren, da es beim Eindampfen dieser Lösung in Palladiumchlorür und Chlor zerfällt.

In seinen Lösungen besitzt es tiefdunkelbraune Farbe, erleidet schon bei mässigem Erhitzen Zersetzung in Chlorür und scheidet sich aus denselben auf Zusatz von Chlorkalium als rotes Kaliumpalladiumchlorid =  $\text{K}_2\text{PdCl}_6$  aus<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1937.

<sup>2)</sup> „ „ 1938.

<sup>3)</sup> „ „ 1939, 1940, 1941, 1942.

## VI. Ueber das Iridium.

Symbol = Ir. Atomgewicht = 192,5. Vierwertig.

**Frage 344.** Wie wird das metallische Iridium gewonnen und welches sind seine wichtigsten Eigenschaften?

**Erkl. 1943.** Das Iridium wurde 1803 von Tennant entdeckt, welcher es so wegen der verschiedenen Färbungen seiner Lösungen benannte.

**Antwort.** Das metallische Iridium<sup>1)</sup> lässt sich unter anderem durch Glühen von Ammoniumiridiumchlorid sog. Iridsalmiak =  $\text{Ir}_2\text{Cl}_6 + 6\text{NH}_4\text{Cl}$  erhalten

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1943, 1944 u. 1945.

**Erkl. 1944.** Natürlich findet sich das Iridium hauptsächlich als sog. Osmium-Iridium, welches einen Bestandteil des Platinerzes bildet und sich durch seine weisse Farbe, grössere Härte und sein blättriges Gefüge von dem Platin unterscheidet.

**Erkl. 1945** Beim Behandeln des sog. Platinerzes mit Königswasser werden das oben genannte Osmium-Iridium und die aus Platin und Iridium bestehende Legierung nicht angegriffen. Sie bilden verunreinigt durch Sand den sog. unlöslichen Platinrückstand. Nachdem letzterer durch Schlämmen von dem feinen Sande oder durch Zusammenschmelzen mit Soda, Extrahieren mit Wasser u. s. w. auch von den gröberen Sandkörnern befreit ist, wird derselbe sorgfältig zerkleinert, mit dem gleichen Gewicht Kochsalz gemengt und in einem Porzellanrohr bei schwacher Rotglut, ohne dass Schmelzen eintritt, im langsamen Chlorstrome erhitzt, so lange noch Absorption des Chlors stattfindet. Es bilden sich hierbei Osmium- und Iridiumchlorid, von denen ersteres durch den Wassergehalt des Chlors zum Teil in flüchtiges Osmiumtetroxyd unter Freiwerden von Salzsäure und Abscheidung von metallischem Osmium verwandelt wird. Beim Behandeln des Rückstandes im Rohre mit Wasser erhält man eine Lösung von Natriumiridiumchlorid =  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$ .

und hinterbleibt hierbei als graue schwammige, dem Platinschwamme ähnliche Masse, welche beim Glühen in einem Gebläseofen bis zur Weissglut in eine kompakte Masse übergeht, welche rein weisse Farbe und den Glanz des polierten Stahls besitzt. Sein spezifisches Gewicht beträgt 22—22,5. Es besitzt grosse Stärke, lässt sich aber feilen sowie polieren und schmilzt erst bei 1950° C. Stark ge- glühtes Iridium wird von Säuren, selbst Königswasser nicht gelöst, während fein verteiltes (sog. schwammiges) in Königswasser unter Braunfärbung etwas löslich ist. Von Chlorgas wird es beim Erhitzen unter Bildung von Chloriden angegriffen und beim Glühen im Sauerstoffstrome oxidiert, stets aber unvollkommen und nur, wenn es in feinsten Verteilung zur Verwendung gelangt.

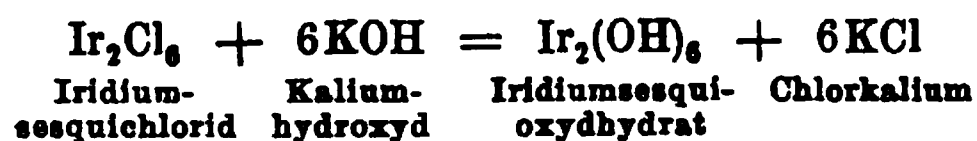
Das Iridium sowie seine Verbindungen werden bisweilen in der Porzellanmalerei benutzt; in Legierung mit Osmium dient es den Goldfederfabrikanten wegen seiner erstaunlichen Stärke als Material für die Spitzen der Federn.

### 136). Ueber die Verbindungen des Iridiums.

**Frage 345.** Was ist über die wichtigeren Iridiumverbindungen hinsichtlich ihrer Darstellung und Eigenschaften bemerkenswert?

**Erkl. 1946.** Die Existenz des Iridiumoxyduls =  $\text{IrO}$  ist nicht sicher.

**Erkl. 1947.** Das dem Iridiums sesquioxyd =  $\text{Ir}_2\text{O}_3$  entsprechende Iridiumoxydhydrat von der Formel =  $\text{Ir}_2(\text{OH})_6$  wird erhalten, wenn ohne Erwärmung zu einer Auflösung von Iridiumsesquichlorid Kalilauge und eine geringe Menge Alkohol hinzugesetzt wird. Entsprechend der Gleichung:



bildet sich Iridiums sesquioxydhydrat =  $\text{Ir}_2(\text{OH})_6$ , das sich infolge des Alkoholzusatzes vollständig ausscheidet.

Dasselbe bildet einen schwarzen Niederschlag, der nur in konzentrierter Salzsäure etwas löslich ist.

**Antwort.** Die Verbindungen des Iridiums zerfallen hauptsächlich in drei Gruppen:

a). Iridiumoxydulverbindungen, welche sich von dem Iridiumoxydul<sup>1)</sup> =  $\text{IrO}$  ableiten,

b). Iridiums sesquioxydverbindungen, die dem Iridiums sesquioxyd =  $\text{Ir}_2\text{O}_3$  entsprechen,

c). Iridiumoxydverbindungen, die sich von dem Iridiumoxyd =  $\text{IrO}_2$  ableiten.

Von einiger Wichtigkeit (jedoch nur in theoretischer Hinsicht) sind:

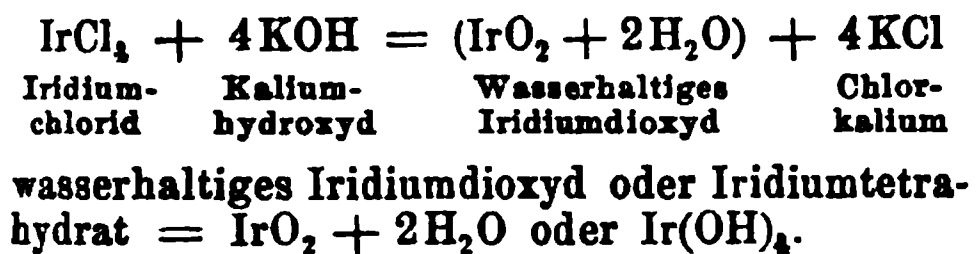
- 1). Iridiumchlorür =  $\text{IrCl}_2$ ,
- 2). Iridiums sesquioxyd =  $\text{Ir}_2\text{O}_3$ ,
- 3). Iridiums sesquichlorid =  $\text{Ir}_2\text{Cl}_6$ ,

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1946.

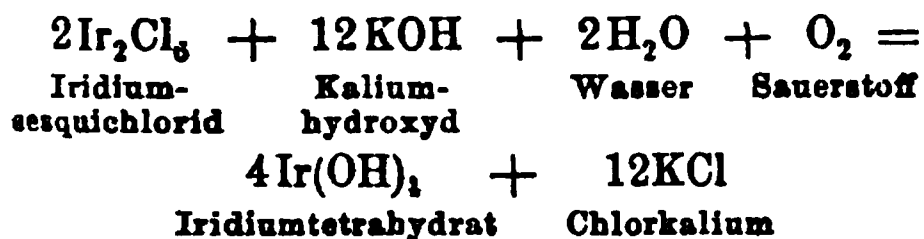


**Erkl. 1948.** Ausser dem Iridiums sesquioxyd existiert mit Sicherheit nur noch das Iridiumdioxyd =  $\text{IrO}_2$ , welches in wasserhaltiger Form immer entsteht, wenn Kalilauge oder Natronlauge zu der Lösung eines der drei Iridiumchloride hinzugesetzt und darauf längere Zeit erwärmt wird.

Auf diese Weise bildet sich aus dem Iridiumchlorid =  $\text{IrCl}_3$  im Sinne der folgenden Gleichung:

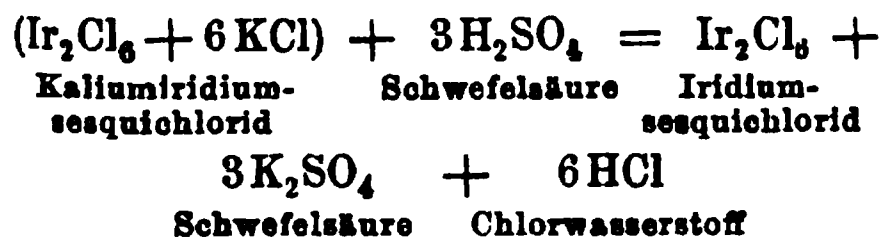


Die gleiche Verbindung entsteht auch, wenn Iridiums sesquichloridlösungen in der Wärme mit Kali- oder Natronlauge zersetzt werden, wobei unter Absorption von Sauerstoff folgende Umsetzung stattfindet:



Das so erhaltene Iridiumtetrahydrat stellt einen voluminösen indigblauen Niederschlag dar, der in verdünnter Schwefel- und Salpetersäure unlöslich ist, von Salzsäure aber allmählich gelöst wird. Die Lösung des Tetrahydrates in Salzsäure besitzt indigblaue Farbe, wird langsam grün und färbt sich beim Erhitzen braun, indem hierbei Iridiums sesquichlorid aus dem zunächst entstandenen Iridiumtetrachlorid gewonnen wird.

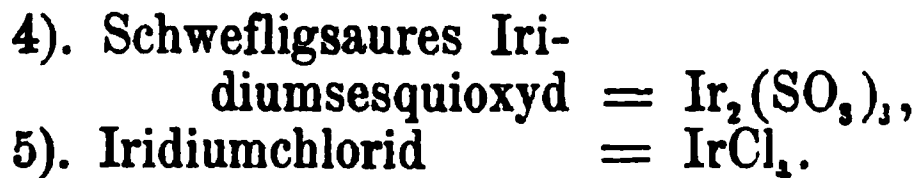
**Erkl. 1949.** Die Bildung von Iridiums sesquichlorid durch Erhitzen von Kaliumiridiums sesquichlorid mit konzentrierter Schwefelsäure erfolgt in der Weise, dass gemäss der Gleichung:



das Doppelsalz zersetzt wird, indem neben Iridiums sesquichlorid ( $\text{Ir}_2\text{Cl}_6$ ) schwefelsaures Kalium und Chlorwasserstoff gebildet werden.

Beim Eingiessen des Reaktionsgemisches in Wasser scheidet sich das Sesquichlorid infolge seiner Unlöslichkeit aus.

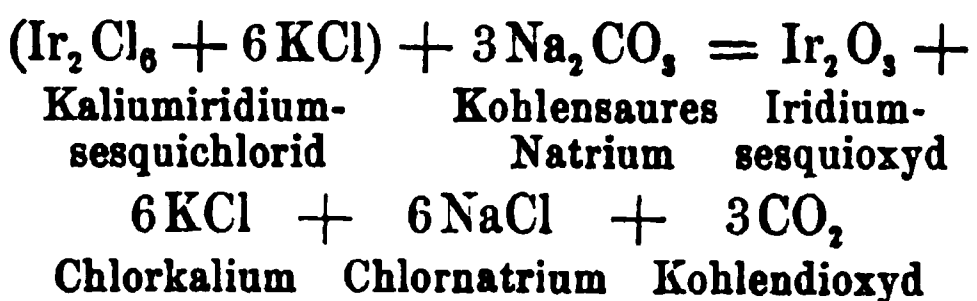
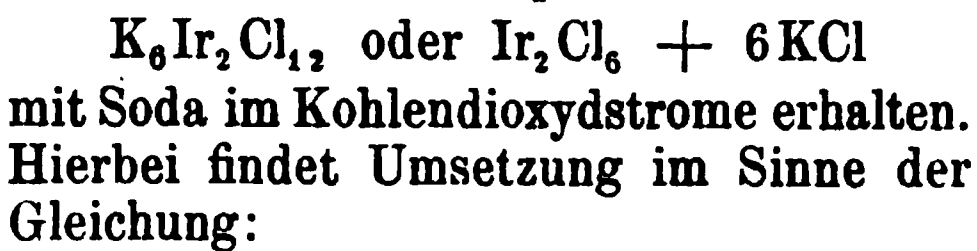
**Erkl. 1950.** Von den Doppelsalzen des Iridiums sesquichlorids seien das



1). **Iridiumchlorür** =  $\text{IrCl}_2$  entsteht beim Erhitzen von Iridiumchlorid ( $\text{IrCl}_3$ ), welches unter Verlust der Hälfte an Chlor in das Chlorür übergeht.

Dasselbe bildet eine braune, harzige, nicht näher untersuchte Masse.

2). Das **Iridiums sesquioxyd**<sup>1)</sup> =  $\text{Ir}_2\text{O}_3$  lässt sich unter anderem durch Glühen von Kaliumiridiums sesquichlorid =



statt und beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser, welches die Chloride auflöst, hinterbleibt das Iridiums sesquioxyd als schwarzes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist, bei anhaltendem Glühen unter Freiwerden von Sauerstoff in Metall übergeht. Von Wasserstoff wird es leicht zu Metall reduziert, in Säuren ist es unlöslich und von saurem schwefelsaurem Kalium wird es selbst beim Schmelzen nicht verändert.

3). Das **Iridiums sesquichlorid** =  $\text{Ir}_2\text{Cl}_6$  wird am vorteilhaftesten erhalten<sup>2)</sup>, wenn man z. B. Kaliumiridiums sesquichlorid =  $(\text{Ir}_2\text{Cl}_6 + 6\text{KCl})$  mit konzentrierter Schwefelsäure längere Zeit erhitzt und das so entstandene Gemisch nach dem Erkalten in Wasser giesst.

Dasselbe bildet eine olivengrüne, kristallinische, in Wasser und Säuren unlösliche Masse, Von demselben sind verschiedene Doppelsalze<sup>3)</sup> bekannt<sup>4)</sup>.

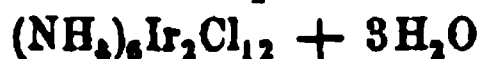
4). Das **schwefligsaure Iridiums sesquioxyd** =  $\text{Ir}_2(\text{SO}_3)_3$  ist in folgender Weise

- <sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1947 u. 1948.  
<sup>2)</sup> „ „ 1949.  
<sup>3)</sup> „ „ 1950.  
<sup>4)</sup> „ „ 1851 u. 1952.

Natriumiridiumsесquichlorid =



Ammoniumiridiumsесquichlorid =



erwähnt.

**Erkl. 1951.** Das dem Iridiumsесquichlorid entsprechende Iridiumsесquibromid =  $\text{Ir}_2\text{Br}_6$  entsteht beim Auflösen des Iridiumtetrahydrats in Bromwasserstoffsäure und Verdampfen der so erhaltenen Lösung, wobei das zunächst gebildete Iridiumtetrabromid entsprechend der Gleichung:



unter Abgabe von Brom in Iridiumsесquibromid übergeht.

Dasselbe stellt hellgrüne wasserhaltige in Wasser leicht lösliche Kristalle dar und vermag mit Kalium-, Natrium-, Ammoniumbromid u. s. w. Doppelsalze, die den Chlordoppelsalzen entsprechen, zu bilden.

**Erkl. 1952.** Auch das Iridiumsесquijodid =  $\text{Ir}_2\text{I}_6$  ist bekannt.

**Erkl. 1953.** Die Doppelsalze des Iridiumchlorids entsprechen der allgemeinen Formel:



Dahin gehören unter anderem das Kaliumiridiumchlorid =  $\text{K}_2\text{IrCl}_6$ , Natriumiridiumchlorid =  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$  u. s. w.

**Erkl. 1954.** Auch Iridiumbromid =  $\text{IrBr}_3$  und Iridiumjodid =  $\text{IrJ}_3$  sowie Doppelsalze beider sind bekannt.

**Erkl. 1955.** Analog dem Platin und Palladium vermag auch das Iridium sog. ammoniakalische Iridiumbasen zu bilden.

dargestellt worden: Iridiumhydroxyd =  $\text{Ir}(\text{OH})_3$  wird in Wasser suspendiert und in die so erhaltene Mischung Schwefeldioxyd eingeleitet. Neben schwefligsaurem Iridiumoxyd =  $\text{IrO}(\text{SO}_3)$  entsteht hierbei das schwefligsaure Iridiumsесquioxyd =  $\text{Ir}_2(\text{SO}_3)_3$ , von denen das erstere in Wasser unlöslich, während das letztere löslich ist. Aus der vom schwefelsauren Iridiumoxyd abfiltrierten Lösung scheidet sich nach hinreichendem Konzentrieren das wasserhaltige Salz:  $\text{Ir}_2(\text{SO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  aus, welches einen gelben kristallinen Niederschlag darstellt, in reinem Wasser schwer, in Salzsäure leichter mit grüner Farbe löslich ist.

Mit verschiedenen schwefligsauren Salzen vermag es charakteristische Doppelsalze zu bilden.

5). Das Iridiumchlorid oder Iridiumtetrachlorid =  $\text{IrCl}_4$  wird erhalten, indem man Iridium oder Iridiumoxyde in Königswasser auflöst und die so entstandene Lösung von Wasserstoffiridiumchlorid bei einer Temperatur von unter  $40^\circ$  eindampft.

Es hinterbleibt als schwarze, in Wasser leicht und zwar mit roter Farbe lösliche Masse, welche äusserst leicht, schon bei Temperaturen oberhalb  $40^\circ$ , Zersetzung erleidet, indem Chlor entweicht und Sesquichlorid =  $\text{Ir}_2\text{Cl}_6$  oder ein basisches Chlorid gebildet wird. Auf Zusatz von Alkalien z. B. Kalilauge zu den wässrigen Lösungen desselben scheidet sich zunächst Kaliumiridiumchlorid =  $\text{K}_2\text{IrCl}_6$  aus, welches sich aber im Ueberschuss des Alkalis wieder auflöst und nun in Iridiumsесquichlorid übergeht. Mit Kalium-, Natrium- und Ammoniumchlorid bildet es charakteristische Doppelsalze<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1953, 1954 u. 1955.



**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

Bemerkt sei hier nur:

- 1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.
- 2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.
- 3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.
- 4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem Abonnementspreise von 25 Pfg. pro Heft.
- 5). Die Reihenfolge der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.
- 6). Das Werk enthält Alles, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.
- 7). Das Werk ist ein praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch für Lehrer und Examinatoren, das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch für Fachleute und Techniker jeder Art.
- 8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

---

 Das vollständige

## **Inhaltsverzeichnis** **der bis jetzt erschienenen Hefte**

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

---

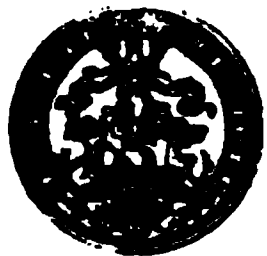
Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.



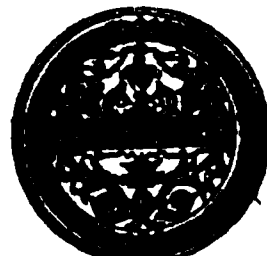
1159. Heft.

Preis  
des Heftes  
**85 Pf.**

Chemie  
und chemische Technologie.  
Zweiter Band.  
Forts. v. Heft 1158. — Seite 577—588.



DEC 22 1892



# Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben, für den Schul- & Selbstunterricht —  
mit  
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln, in Fragen und Antworten  
erläutert durch

**viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,**  
aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspektive, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.  
zum einzig richtigen und erfolgreichen  
Studium, zur Forthilfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung  
der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse  
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

## Chemie und chem. Technoogie

Zweiter Band.

Nach dem System Kleyer bearbeitet  
von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Forts. v. Heft 1158. — Seite 577—588.

**Inhalt:**

Ueber das Ruthenium. — Ueber die Verbindungen des Rutheniums. — Ueber das Rhodium. — Ueber die Rhodiumverbindungen. — Ueber das Osmium. — Ueber die Verbindungen des Osmiums. — Anhang. — Ueber das sog. periodische System der Elemente im allgemeinen.

Stuttgart 1892.

Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann  
durch jede Buchhandlung bezogen werden

**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

# PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein Ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Heften zu dem billigen Preise von 25 S. pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form wie die beigefüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Heften für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ordn., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teils der mathematischen Disciplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit übrig bleibt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehalten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schulunterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapital lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen, und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

**Stuttgart.**

**Die Verlagshandlung.**

## VII. Ueber das Ruthenium.

Symbol = Ru. Atomgewicht = 103,5. Vierwertig.

**Frage 346.** Was ist über die Darstellung und Eigenschaften des metallischen Rutheniums hervorzuheben?

**Erkl. 1956.** Die Entdeckung des Rutheniums ist bereits in Erkl. 1929 erwähnt.

**Erkl. 1957.** Ueber die Abscheidung des Rutheniums aus dem Platinerz sei kurz das Folgende erwähnt: Wie in Erkl. 1930 angegeben, erhält man bei der Isolierung des Palladiums einen unlöslichen aus Rhodium, Ruthenium, Osmium und Iridium bestehenden Rückstand. Vor der Weiterverarbeitung muss dieser möglichst fein zerteilt werden, was man in der Weise erreicht, dass derselbe mit seinem zwanzigfachen Gewichte an metallischem Zink zusammengesmolzen wird, wobei die genannten Platinmetalle von dem Zink gelöst werden. Beim Behandeln der Schmelze mit Salzsäure hinterbleiben die Metalle der Platinreihe als zartes schwarzes Pulver. Dieses wird mit dem gleichen Gewichte Kochsalz vermischt und in einem feuchten Chlorstrome bei schwacher Glühhitze erhitzt, wobei Osmiumtetroxyd in die Vorlagen überdestilliert. Beim Behandeln des Glührückstandes mit Wasser erhält man eine Lösung der betreffenden Doppelchloride. Dieselbe wird nach Vermischen mit konzentrierter Salpetersäure solange destilliert, als noch Osmiumtetroxyd überdestilliert. Hierauf versetzt man mit Chlorkalium, um das Iridium als Kaliumiridiumchlorid abzuscheiden. Die Mutterlauge wird dann zur Trockne eingedampft, geglüht und nach der Extraktion mit Wasser, um die beigemengten Chloride und Nitrate zu entfernen, im Wasserstoffstrome geglüht. Von den durch Reduktion entstandenen Metallen wird Rhodium durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium ( $\text{KHSO}_4$ ) in Kaliumrhodiumsulfat übergeführt, welches in Wasser löslich ist und auf diese Weise beseitigt wird; aus dem Rückstande wird dann weiter das Ruthenium durch Schmelzen mit Aetzkali unter Zusatz von Kaliumchlorat in wasserlösliches und so isolierbares rutheniumsaures Kalium verwandelt, während Iridium zurückbleibt.

**Antwort.** Das metallische Ruthenium<sup>1)</sup> lässt sich unter anderem durch Erhitzen von Ammoniumrutheniumchlorid  $= (\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$  oder durch Glühen von Rutheniums sesquioxyd  $= \text{Ru}_2\text{O}_3$  im Wasserstoffstrome herstellen<sup>2)</sup>.

Auf erstgenannte Weise erhalten, bildet es eine schwammige weisse Masse, während es bei der zweiten Methode in porösen glänzenden Stücken gewonnen wird.

Es ist in kompakter Form dem Iridium ähnlich, besitzt stahlgraue Farbe, grosse Härte und Brüchigkeit, so dass es sich pulverisieren lässt. Das spezifische Gewicht des geschmolzenen Metalls beträgt 11,0—11,4, dasjenige des kristallisierten 12,2—12,3, während es in nicht geschmolzenem Zustande nur ein solches von 8,6 besitzt. Nach dem Pulverisieren oxidiert es sich beim Glühen an der Luft zu Rutheniumoxydul und Rutheniums sesquioxyd. Der Schmelzpunkt liegt bei  $1800^\circ$ . Gegen Säuren verhält es sich ähnlich dem Iridium; selbst von Königswasser wird es nur wenig angegriffen. Von schmelzendem Aetzkali besonders unter Zusatz von Salpeter oder Kaliumchlorat wird es leicht oxidiert, indem sich rutheniumsaures Kalium  $= \text{K}_2\text{RuO}_4$  bildet.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1956.

<sup>2)</sup> „ „ 1957.

## 137). Ueber die Verbindungen des Rutheniums.

**Frage 346.** Was ist über die wichtigsten Verbindungen des Rutheniums bemerkenswert?

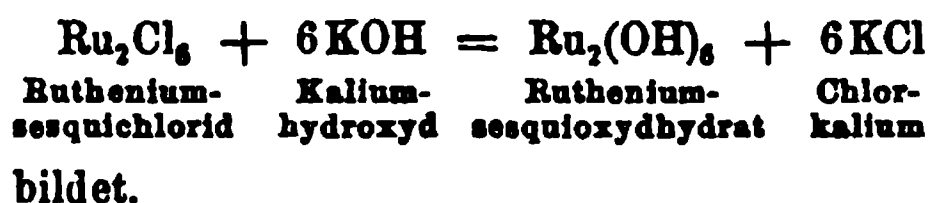
**Antwort.** Von den Verbindungen des Rutheniums<sup>1)</sup> haben die folgenden — wenn auch rein theoretische — Bedeutung:

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1958.

**Erkl. 1958.** Für das Ruthenium ist die grosse Zahl seiner Sauerstoffverbindungen besonders charakteristisch; ausser den nebenstehend erwähnten 4 Oxyden existieren noch die allerdings nicht eingehender untersuchten Verbindungen:  $\text{Ru}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ru}_2\text{O}_7$  und  $\text{Ru}_4\text{O}_9$ .

**Erkl. 1959.** Von Rutheniumoxydulsalzen sind das Rutheniumchlorür =  $\text{RuCl}_2$  und das schweflige saure Rutheniumoxydul =  $\text{RuSO}_3$ , letzteres jedoch nur als Doppelsalz, bekannt. Ersteres entsteht, wenn pulverförmiges Ruthenium im Chlorstrom zum schwachen Glühen erhitzt wird. Dasselbe ist als ein in Säuren völlig unlösliches Pulver beschrieben.

**Erkl. 1960.** Das dem Rutheniums sesquioxyd =  $\text{Ru}_2\text{O}_3$  entsprechende Rutheniums sesquioxydhydrat =  $\text{Ru}_2(\text{OH})_6$  lässt sich durch Zersetzung des Rutheniums sesquichlorids =  $\text{Ru}_2\text{Cl}_6$  in wässriger Lösung mittelst Alkalien z. B. Kalilauge erhalten, wobei es sich entsprechend der Gleichung:

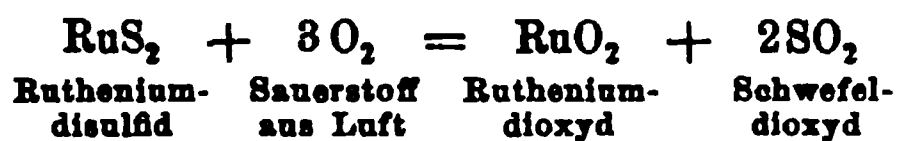


bildet. Dasselbe stellt einen schwarzbraunen Niederschlag dar, welcher sich in Alkalien nicht löst.

**Erkl. 1961.** Die Umwandlung des Rutheniums sesquioxyds ( $\text{Ru}_2\text{O}_3$ ) in Rutheniumdioxyd ( $\text{RuO}_2$ ) durch starkes Erhitzen verläuft im Sinne der Gleichung:

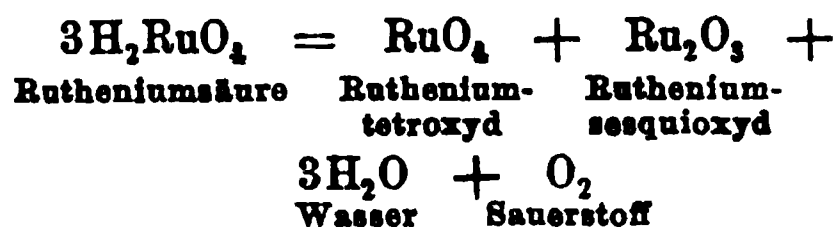
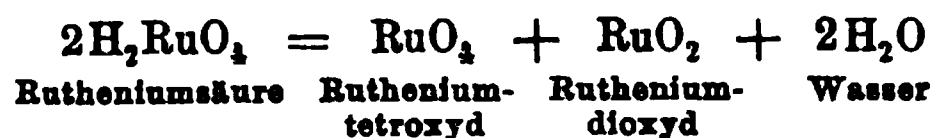


**Erkl. 1962.** Das Rutheniumdisulfid =  $\text{RuS}_2$  entsteht nach *Claus* bei längerem Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Rutheniums sesquichloridlösungen. Beim Erhitzen an der Luft geht dasselbe entsprechend der Gleichung:



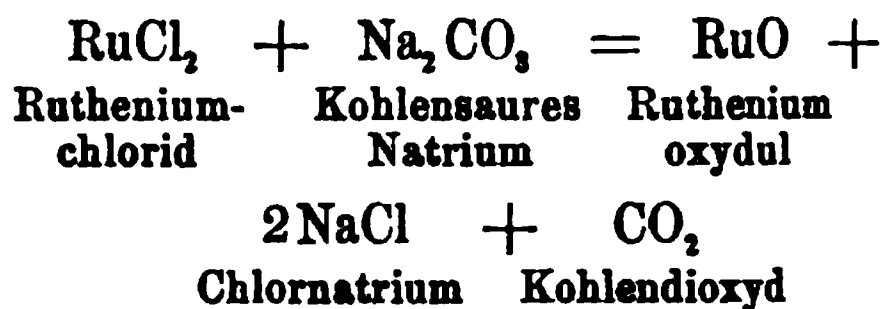
in Rutheniumdioxyd über.

**Erkl. 1963.** Der Zerfall, welchen die aus ihren Salzen mittelst Säuren abgeschiedene Rutheniumsäure erleidet, lässt sich durch die folgenden Gleichungen ausdrücken:



- 1). Rutheniumoxydul =  $\text{RuO}$ ,
- 2). Rutheniums sesquioxyd =  $\text{Ru}_2\text{O}_3$ ,
- 3). Rutheniumdioxyd =  $\text{RuO}_2$ ,
- 4). Die nur in Salzen bestehende Rutheniumsäure =  $\text{H}_2\text{RuO}_4$ ,
- 5). Rutheniumtetroxyd =  $\text{RuO}_4$ .

1). Das Rutheniumoxydul =  $\text{RuO}$  wird gewonnen, wenn man ein Gemisch von Rutheniumchlorid =  $\text{RuCl}_2$  und Soda in einer Kohlendioxydatmosphäre anhaltend glüht und die Masse zur Entfernung des entstandenen Chlornatriums und der überschüssigen Soda mit Wasser behandelt. Das nach der Gleichung:



entstandene Rutheniumoxydul bildet ein schwarzgraues, in Wasser und Säuren unlösliches, schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasserstoff reduzierbares Pulver<sup>1)</sup>.

2). Das Rutheniums sesquioxyd =  $\text{Ru}_2\text{O}_3$  bildet sich beim anhaltenden Glühen von metallischem Ruthenium an der Luft und stellt ein blauschwarzes, in Säuren unlösliches, von Wasserstoff in der Wärme reduzierbares Pulver dar. Durch sehr starkes Erhitzen geht es unter Sauerstoffaufnahme in Rutheniumdioxyd ( $\text{RuO}_2$ ) über<sup>2)</sup>.

3). Das Rutheniumdioxyd =  $\text{RuO}_2$ , welches durch anhaltendes Glühen von Rutheniumdisulfid ( $\text{RuS}_2$ ) an der Luft erhalten wird, ist schwarzgrau gefärbt, in Säuren unlöslich und kann auch kristallisiert in tetragonalen mit Zinnstein =  $\text{SnO}_2$  und Rutil =  $\text{TiO}_2$  isomorphen Kristallen gewonnen werden<sup>3)</sup>.

4). Von den Salzen der Rutheniumsäure<sup>4)</sup> ( $\text{H}_2\text{RuO}_4$ ), welche in freiem Zustande

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1959.

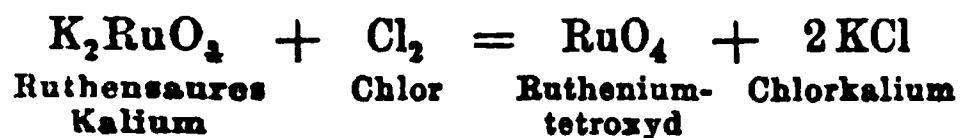
<sup>2)</sup> " " 1960 u. 1961.

<sup>3)</sup> " " 1962.

<sup>4)</sup> " " 1963.



**Erkl. 1964.** Die Bildung des Rutheniumtetraoxyds =  $\text{RuO}_4$  beim Einleiten von Chlorgas in die wässrige Lösung von ruthensaurem Kalium erfolgt im Sinne der Gleichung:



**Erkl. 1965.** Bei der Zersetzung des Rutheniumtetraoxyds durch Erhitzen bildet sich Rutheniumdioxyd =  $\text{RuO}_2$  und Sauerstoff, der letztere in sog. aktiver Form als Ozon.

**Erkl. 1966.** Von weiteren Salzen des Rutheniums sind nur die beiden Haloidverbindungen: Rutheniumhexachlorid =  $\text{Ru}_2\text{Cl}_6$  und Rutheniumtetrachlorid =  $\text{RuCl}_4$ , letzteres nur in Doppelsalzen, bekannt.

Das Rutheniumhexachlorid =  $\text{Ru}_2\text{Cl}_6$  entsteht durch Auflösen des bei der Zersetzung der Rutheniumsäure entstehenden Oxyds in Salzsäure und Abdampfen der so erhaltenen Lösung. Dasselbe ist als braungelbe, kristallinische, hygroskopische Masse beschrieben und vermag mit den Alkalichloriden Doppelsalze von der allgemeinen Formel:  $\text{Ru}_2\text{Cl}_6 + 4\text{m}^{\text{I}}\text{Cl}$  oder  $\text{m}^{\text{I}}_4\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}$  zu bilden.

**Erkl. 1967.** Sog. ammoniakalische Rutheniumbasen sind gleichfalls in grösserer Zahl bekannt.

nicht bekannt ist, entsteht z. B. das Kaliumsalz =  $\text{K}_2\text{RuO}_4$  beim Glühen von metallischem Ruthenium mit Aetzkali und salpetersaurem Kalium. Dasselbe löst sich in Wasser mit orangegelber Farbe, konnte aber nicht kristallisiert erhalten werden, da es beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung Zersetzung erleidet. Beim Ansäuern einer Lösung desselben zerfällt die vorübergehend entstehende Rutheniumsäure<sup>1)</sup> in Rutheniumtetraoxyd und Rutheniumdioxyd oder in Rutheniumtetraoxyd, Rutheniumsesequioxyd und Sauerstoff.

5). Das Rutheniumtetraoxyd<sup>2)</sup> oder die Ueberrutheniumsäure =  $\text{RuO}_4$  scheidet sich beim Durchleiten von Chlorgas durch eine Lösung des unter 4) genannten rutheniumsauen Kaliums ab und bildet eine kristallinische goldgelbe, sehr flüchtige, bei gewöhnlicher Temperatur verdampfende Masse, die bei 40° schmilzt und bei etwa 100° siedet, indem sie bei dieser Temperatur in einen gelben Dampf übergeht, dessen Geruch an denjenigen des Stickstofftetraoxyds ( $\text{NO}_2$ ) erinnert. Schon bei 108° erleidet das Rutheniumtetraoxyd explosionsartige totale Zersetzung<sup>3)</sup>. Von Wasser wird es in Rutheniumoxydhydrat von wechselnder Zusammensetzung verwandelt. In konzentrierter Kalilauge löst es sich, indem lösliches ruthensaures Kalium ( $\text{K}_2\text{RuO}_4$ ) gebildet wird<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1964.

<sup>2)</sup> „ „ 1965.

<sup>3)</sup> „ „ 1966.

<sup>4)</sup> „ „ 1967.

## VII. Ueber das Rhodium.

Symbol = Rh. Atomgewicht = 104. Vierwertig.

**Frage 348.** Auf welche Weise wird metallisches Rhodium gewonnen und was für Eigenschaften zeigt dasselbe?

**Antwort.** Das metallische Rhodium<sup>1)</sup> wird durch Erhitzen von Ammoniumrhodiumsesquichlorid =  $(\text{NH}_4)_6\text{Rh}_2\text{Cl}_{12}$  oder durch Reduktion von Rhodiumsesquioxyd im Wasserstoffstrome als schwam-

**Erkl. 1968.** Das Rhodium wurde im Jahre 1803 im Platinerz von Wollaston aufgefunden, welcher es nach der schönen roten Farbe, die

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1968.

manche Verbindungen desselben besitzen, benannte (nach dem griechischen  $\rho\acute{o}\delta\epsilon\omicron\varsigma$  = rodeos = rosenrot).

**Erkl. 1969.** Die Abscheidung des Rhodiums aus dem Platinerz kann z. B. in der Weise erfolgen, dass man die gereinigten sog. gefällten Platinrückstände, welche hauptsächlich Palladium, Rhodium, Ruthenium und Iridium enthalten, mit Kochsalz gemengt, im Chlorstrom schwach glüht. Die so entstandenen Doppelchloride werden hierauf in Wasser gelöst und durch Eindampfen zunächst das Kochsalz zum Auskristallisieren gebracht. Nachdem der grösste Teil des Kochsalzes ausgeschieden ist, erhitzt man die von letzterem abgegossene Lösung mit Salpetersäure, um das Iridiumsesequichlorid ( $\text{Ir}_2\text{Cl}_6$ ) in Tetrachlorid ( $\text{IrCl}_4$ ) zu verwandeln, und versetzt hierauf mit konzentrierter Salmiaklösung. Auf diese Weise lässt sich das Iridium als schwerlösliches rotschwarzes Ammoniumiridiumchlorid abscheiden. Von letzterem wird abgegossen und die Flüssigkeit nunmehr freiwillig verdunsten gelassen. Jetzt fällt langsam das Ammoniumrhodiumsesquichlorid =  $(\text{NH}_4)_3\text{Rh}_2\text{Cl}_{12}$  in grossen Kristallen aus, die nach dem Abfiltrieren und Trocknen durch Glühen metallisches Rhodium liefern.

**Erkl. 1970.** Das feinverteilte metallische Rhodium, das dem Platinmohr entsprechende Rhodiummohr besitzt die charakteristische Eigenschaft, gewisse organische Substanzen zu zerlegen z. B. Ameisensäure in Kohlendioxyd und Wasserstoff.

mige bzw. pulverige Masse erhalten<sup>1)</sup> und besitzt nach seiner Ueberführung in kompakte Stücke durch Schmelzen oder Schweissen weisse, dem Aluminium ähnliche Farbe und ein spezifisches Gewicht von etwa 12,1. In reinem Zustande wird es von Säuren, selbst Königswasser nicht verändert, während es als Bestandteil des Platinerzes wie überhaupt in seinen Lagerungen mit Platin neben diesem von Königswasser aufgelöst wird. Der Schmelzpunkt liegt etwas niedriger als derjenige des Rutheniums<sup>2)</sup>.

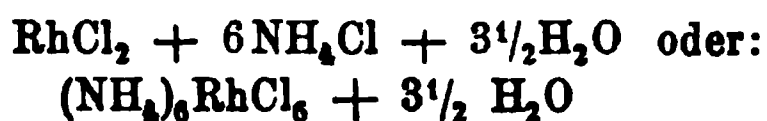
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1969.

<sup>2)</sup> „ „ 1970.

## 138). Ueber die Rhodiumverbindungen.

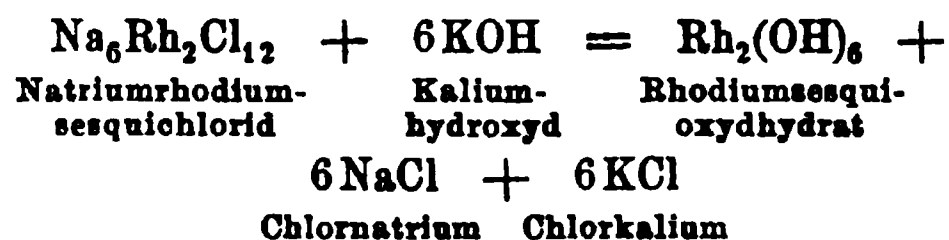
**Frage 349.** Was ist über die wichtigsten Rhodiumverbindungen anzuführen?

**Erkl. 1971.** Von Rhodiumoxydulsalzen sind nur das Rhodiumchlorür =  $\text{RhCl}_2$  und das diesem entsprechende Ammondoppelsalz:



bis jetzt bekannt.

**Erkl. 1972.** Das Rhodiumsesquioxidhydrat =  $\text{Rh}_2(\text{OH})_6$  ist durch Vermischen einer wässrigen Lösung von Natriumrhodiumsesquichlorid mit Kalilauge unter Zusatz von etwas Alkalilauge erhalten worden. Es bildet sich hierbei im Sinne der Gleichung:



**Antwort.** Zur Charakterisierung der Rhodiumverbindungen seien die folgenden Oxyde kurz besprochen:

- 1). Rhodiumoxydul =  $\text{RhO}$ ,
- 2). Rhodiumsesquioxid =  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ ,
- 3). Rhodiumdioxyd =  $\text{RhO}_2$ .

1). Das Rhodiumoxydul =  $\text{RhO}$  entsteht beim Glühen von metallischem Rhodium an der Luft und stellt ein dunkelgraues Pulver dar, welches von Wasserstoff beim Erhitzen äusserst leicht zu Metall reduziert wird<sup>1)</sup>.

2). Das Rhodiumsesquioxid =  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ <sup>2)</sup> lässt sich am einfachsten durch Erhitzen

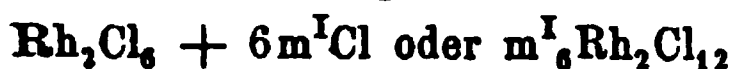
<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1971.

<sup>2)</sup> „ „ 1972, 1973 u. 1974.

und hinterbleibt nach dem Auswaschen als gallertige, nach dem Trocknen braunschwarze metallglänzende Masse, die getrocknet nur in konzentrierter Salzsäure etwas löslich ist.

**Erkl. 1973.** Rhodiumsesquichlorid bildet sich beim anhaltenden Erhitzen von gepulvertem Rhodium im Chlorstrome. Dasselbe besitzt braunrote Farbe, ist in Säuren, selbst Königswasser unlöslich, gibt Chlor erst bei starker Rotglut ab und wird von Wasserstoff selbst beim Erhitzen nur langsam reduziert.

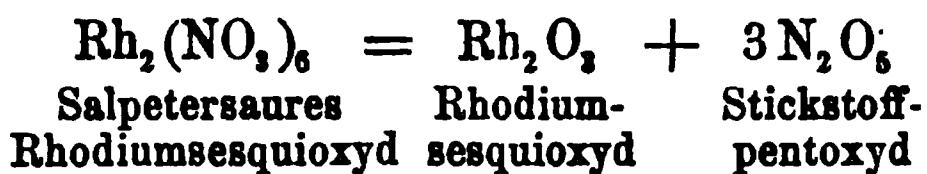
Von den Doppelsalzen des Rhodiumsesquichlorids, welche die allgemeine Formel:



besitzen, kristallisiert z. B. das Kaliumrhodiumsesquichlorid nach genügendem Eindampfen in dunkelroten prismatischen Kristallen aus, welche 3 Moleküle Kristallwasser enthalten.

**Erkl. 1974.** Von Rhodiumsesquioxidsalzen sind ferner das schwefelsaure Rhodiumsesquioxid =  $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$  und verschiedene Doppelsalze desselben, das schwefligsaure Rhodiumsesquioxid =  $\text{Rh}_2(\text{SO}_3)_3$  und Doppelsalze desselben, das salpetersaure Rhodiumsesquioxid =  $\text{Rh}_2(\text{NO}_3)_6$  u. s. w. dargestellt.

des salpetersauren Rhodiumsesquioxids erhalten. Das nach der Gleichung:



entstandene Sesquioxid bildet eine graue, poröse Masse mit Metallschimmer, die in Säuren unlöslich ist und von Wasserstoff leicht zu Metall reduziert wird.

3). Das Rhodiumdioxid =  $\text{RhO}_2$ , welches beim Glühen eines Gemisches von pulverförmigem Rhodiummetall, Kaliumhydrat und Salpeter und nachheriges Behandeln der Schmelze mit Wasser zurückbleibt, ist ein braunes, in Säuren und Alkalien unlösliches Pulver.

## VIII. Ueber das Osmium.

Symbol = Os. Atomgewicht = 198,5. Vierwertig.

**Frage 350.** Auf welche Weise wird metallisches Osmium dargestellt und was ist über die wichtigsten Eigenschaften desselben zu bemerken?

**Erkl. 1975.** Das Osmium in demselben Jahre (1803) wie das Iridium entdeckt.

**Erkl. 1976.** Zur Darstellung des Osmiums werden die sog. unlöslichen Platinrückstände, welche hauptsächlich Osmium und Iridium enthalten, benutzt. Wie bereits in Erkl. 1957 angegeben, werden die genannten Rückstände zunächst von Sand befreit, dann zerkleinert, indem man sie am zweckmässigsten mit Zink zusammenschmilzt und die Schmelze mit Säuren behandelt, wobei sie als zerreibliche schwammige Masse zurückbleiben, während das Zink als Chlorzink gelöst wird. Das so vorbereitete Osmium-Iridium wird mit dem gleichen Gewichte trockenen Kochsalzes vermengt und das Gemisch in einem Porzellanrohr zweckmässig unter Verwendung eines Ofens zum Glühen erhitzt, indem man gleichzeitig durch das Porzellanrohr Chlorgas leitet und die entweichen-

**Antwort.** Das metallische Osmium<sup>1)</sup> lässt sich z. B. in der Weise gewinnen, das man Osmiumtetroxyd in Wasser unter Zusatz von etwas Alkali löst und Alkohol hinzufügt. Indem der Alkohol durch den in dem Osmiumtetroxyd vorhandenen Sauerstoff oxidiert wird, wandelt sich dieses in metallisches Osmium, welches sich als kristallinischer roter Niederschlag ausscheidet.

Dasselbe ist selbst im Knallgasgebläse nicht schmelzbar und soll erst bei 2500° schmelzen. Es besitzt nach dem Schmelzen hohe Härte und grosse Sprödigkeit, so dass es sich pulverisieren lässt, und ein spezifisches Gewicht von ungefähr 21,4. Es kann kristallisiert erhalten werden, wenn es mit Zinn bei Rotglut zusammengeschmolzen wird, wobei es sich

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1975 u. 1976.

den Gase eine tubulierte Vorlage passieren lässt, deren Tubulus bis auf die Oeffnung für ein in eine zweite mit Kalilauge (oder Salmiakgeist) gefüllte Vorlage eintauchendes Gasleitungsrohr verschlossen ist. Man erhitzt, ohne dass die Metalle schmelzen, bei gelinder Rotglühhitze; hierbei verwandeln sich die Metalle in Chlorometalle, von denen das Osmiumchlorid durch den dem Chlorgase beigemengten Wasserdampf in Osmiumtetroxyd übergeführt wird. Letzteres ist flüchtig und scheidet sich entweder in der ersten Vorlage ab oder wird in der zweiten mit Kalilauge (bezw. Salmiakgeist) gefüllten Vorlage absorbiert. Aus der Lösung der Ueberosmiumsäure in Kalilauge scheidet Alkohol, welcher gleichzeitig reduziert wird, osmiumsaures Kalium ( $K_2OsO_4$ ) ab. Versetzt man die wässrige Lösung des letzteren mit Salmiak, so erhält man eine stickstoffhaltige Verbindung des Osmiums, welche beim Glühen im Wasserstoffstrome metallisches Osmium liefert.

auflöst und nach dem Erkalten in regulären oder hexagonalen kleinen Kristallen ausscheidet, die durch Behandeln der Schmelze mit Salzsäure isoliert (zur Entfernung des Zinns) ein spezifisches Gewicht von 22,48 besitzen. In fein verteiltem Zustande oxidiert es sich schon bei niedriger Temperatur zu Osmiumtetroxyd und wird auch von Salpetersäure und Königswasser gleichfalls in Tetraoxyd übergeführt, während es nach dem Glühen keine derartige Oxidation mehr erleidet. Mit Chlor verbindet es sich direkt bei höherer Temperatur zu Osmiumchlorür ( $OsCl_2$ ) und Osmiumchlorid ( $OsCl_4$ ). Beim Schmelzen mit Aetzkali besonders unter Zusatz von Salpeter oder Kaliumchlorat verwandelt es sich in osmiumsaures Kalium =  $K_2OsO_4$ .

### 139). Ueber die Verbindungen des Osmiums.

**Frage 351.** Was ist über die wichtigsten Verbindungen des Osmiums, über deren Darstellung und Eigenschaften anzuführen?

**Erkl. 1977.** Das Osmiumchlorür =  $OsCl_2$  bildet sich beim Erhitzen von metallischem Osmium im Chlorstrome neben Osmiumchlorid =  $OsCl_4$ . Beide besitzen verschiedene Flüchtigkeit und kondensieren sich deshalb an ungleichen Stellen.

Das Chlorür ist das weniger flüchtige und bildet dunkelgrüne Nadeln, die zu einer schön grünen Lösung zerfließen, welche auf Zusatz von Wasser entfärbt wird.

In Lösung erhält man das Chlorür zweckmässig durch Auflösen von Oxydulhydrat in Salzsäure entsprechend der Gleichung:



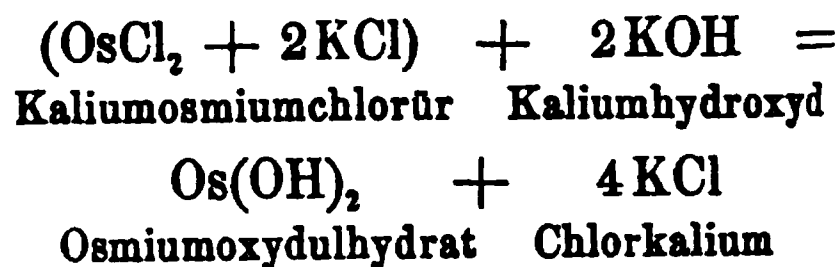
Mit Alkalichloriden bildet es Doppelchloride, welche indessen nicht eingehend untersucht sind, da sie sich schwer kristallisiert erhalten lassen.

**Erkl. 1978.** Auch das schwefligsaure Osmiumoxydul =  $OsSO_2$  ist bekannt.

**Antwort.** Von Wichtigkeit sind die folgenden Verbindungen des Osmiums:

- 1). Osmiumoxydul =  $OsO$
- 2). Osmiums Sesquioxyd =  $Os_2O_3$
- 3). Osmiumdioxyd =  $OsO_2$
- 4). Salze der Osmiumsäure ( $H_2OsO_4$ )
- 5). Osmiumtetroxyd =  $OsO_4$

1). Das Osmiumoxydul =  $OsO$  ist dargestellt worden durch Vermischen einer wässrigen Lösung von Kaliumosmiumchlorür mit Alkalien und Glühen des nach der Gleichung:

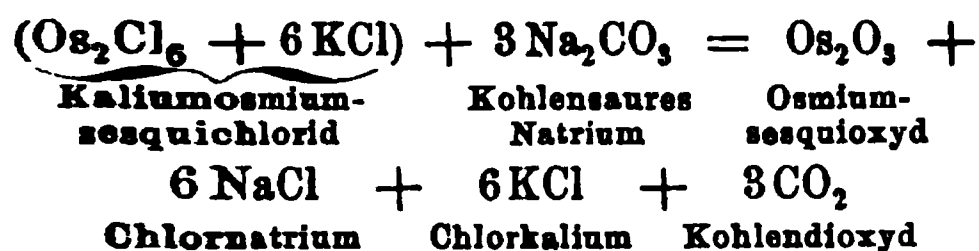


entstehenden Oxydulhydrates, welches unter Wasserverlust in Oxydul übergeht.

Dasselbe<sup>1)</sup> ist ein grauschwarzes in Säuren unlösliches Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft in Osmiumtetroxyd übergeht.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1977 u. 1978.

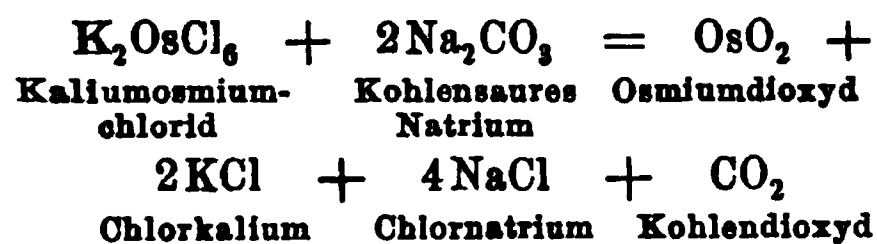
**Erkl. 1979.** Die Bildung des Osmiums sesquioxids beim Erhitzen eines aus Kaliumosmiumsesquichlorid und Soda bestehenden Gemisches erfolgt im Sinne der Gleichung:



Beim Extrahieren der erhitzten Masse hinterbleibt das Osmiums sesquioxyd, während die Alkalichloride gelöst werden.

**Erkl. 1980.** Das Osmiums sesquichlorid =  $\text{Os}_2\text{Cl}_6$  ist in fester Form bislang nicht erhalten. Doppelsalze desselben und zwar: Kaliumosmiumsesquichlorid =  $\text{Os}_2\text{Cl}_6 + 6\text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{K}_6\text{Os}_2\text{Cl}_{12} + 6\text{H}_2\text{O}$ , und Ammoniumosmiumsesquichlorid =  $\text{Os}_2\text{Cl}_6 + 4\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$  oder  $(\text{NH}_4)_4\text{Os}_2\text{Cl}_{10} + 3\text{H}_2\text{O}$  sind auf Umwegen erhalten worden. So z. B. entsteht ersteres neben dem Kaliumosmiumchlorid =  $\text{K}_2\text{OsCl}_6$ , wenn ein aus Osmium und Chlorkalium bestehendes Gemenge im Chlorgase stark erhitzt wird.

**Erkl. 1981.** Beim Erhitzen eines Gemenges von Kaliumosmiumchlorid =  $\text{K}_2\text{OsCl}_6$  mit Soda entsteht Osmiumdioxyd gemäss der Gleichung:



Dasselbe kann durch Auswaschen des Reaktionsgemisches leicht rein erhalten werden.

**Erkl. 1982.** Von Osmiumdioxysalzen ist das Osmiumtetrachlorid =  $\text{OsCl}_4$  eingehend untersucht. Neben Osmiumchlorür entsteht es beim Erhitzen von Osmium im Chlorstrome; dasselbe ist flüchtiger als das Chlorür und kondensiert sich als dunkelrotes Pulver, welches von wenig Wasser mit gelber Farbe gelöst wird, während eine grössere Menge Wasser Zersetzung herbeiführt.

Das Doppelsalz desselben: Kaliumosmiumchlorid =  $\text{K}_2\text{OsCl}_6$  bildet sich beim Erhitzen gleicher Teile Osmium und Chlorkalium im Chlorstrome und stellt ein mennigrotes Pulver oder eine braune oktaedrische Masse dar. Dasselbe ist in reinem Wasser löslich, in salzhaltigem unlöslich.

**Erkl. 1983.** Die Bildung des osmiumsauren Kaliums beim Glühen von Osmium mit Aetzkali und Salpeter kann man durch die folgende Gleichung ausdrücken:

2). Das Osmiums sesquioxyd<sup>1)</sup> =  $\text{Os}_2\text{O}_3$  lässt sich durch Erhitzen eines aus Kaliumosmiumsesquichlorid und Soda bestehenden Gemisches erhalten und hinterbleibt nach dem Behandeln des Reaktionsgemisches mit Wasser als schwarzes, in Säuren unlösliches Pulver<sup>2)</sup>.

3). Das Osmiumdioxyd =  $\text{OsO}_2$  entsteht beim Erhitzen eines Gemenges von Kaliumosmiumchlorid und Soda<sup>3)</sup> und hinterbleibt nach dem Behandeln der so erhaltenen Masse mit Wasser als schwarzes Pulver, welches sich beim Erhitzen an der Luft zu Osmiumtetraoxyd oxidiert, von Wasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur zu metallischem Osmium und beim Erhitzen mit oxidierbaren Substanzen unter Verpuffen zu Metall reduziert wird<sup>4)</sup>.

4) Das osmiumsaure Kalium =  $\text{K}_2\text{OsO}_4$  bildet<sup>5)</sup> sich unter anderem beim Schmelzen von metallischem Osmium mit Aetzkali und Salpeter. In Wasser ist das osmiumsaure Kalium, ebenso wie das analoge Natriumsalz =  $\text{Na}_2\text{OsO}_4$ , löslich und kristallisiert in oktaedrischen wasserhaltigen Kristallen von der Formel:



In wässriger Lösung<sup>6)</sup> erleidet es ziemlich leicht, beim Erhitzen augenblicklich, Zersetzung in Osmiumdioxyd und Ueberosmiumsäureanhydrid. Letzteres entsteht auch beim Stehenlassen der Lösungen des osmiumsauren Kaliums an der Luft, indem jene Sauerstoff absorbieren. Schwefelsäure schlägt aus den Lösungen des osmiumsauren Kaliums Osmiumoxydhydrat<sup>7)</sup> nieder, neben welchem Ueberosmiumsäureanhydrid gebildet wird. Auch leicht oxidierbare Substanzen z. B. Alkohol bewirken Abscheidung von Oxydhydrat.

5). Das Osmiumtetraoxyd oder Ueberosmiumsäureanhydrid =  $\text{OsO}_4$  lässt

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1979.

<sup>2)</sup> „ „ 1980.

<sup>3)</sup> „ „ 1981.

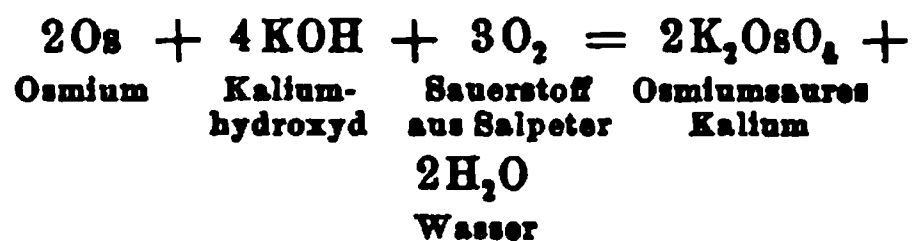
<sup>4)</sup> „ „ 1982.

<sup>5)</sup> „ „ 1983.

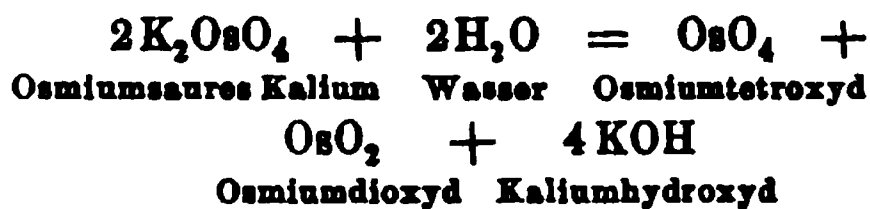
<sup>6)</sup> „ „ 1984.

<sup>7)</sup> „ „ 1985.

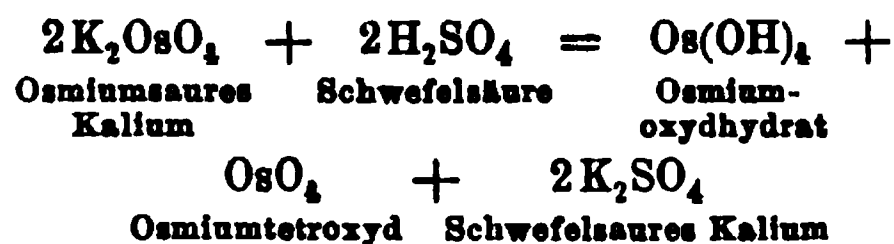




**Erkl. 1984.** Die Zersetzung, welche osmiumsaurer Kalium in Wasser erleidet, entspricht der Gleichung:



**Erkl. 1985.** Schwefelsäure zersetzt das osmiumsaurer Kalium in wässriger Lösung entsprechend der Gleichung:



**Erkl. 1986.** Für das Osmiumtetroxyd =  $\text{OsO}_4$  ist die überaus leichte Flüchtigkeit besonders charakteristisch.

sich durch Erhitzen von metallischem Osmium oder niederen Sauerstoffverbindungen des Osmiums an der Luft oder durch Behandeln von Osmium oder Osmiumoxydul mit Salpeter oder Königswasser darstellen.

Dasselbe bildet lange farblose monokline Prismen, besitzt stechenden, an den des Chlorschwefels erinnernden Geruch, scharfen brennenden Geschmack, ohne jedoch sauer zu reagieren. Unterhalb  $100^\circ$  schmilzt es und wenig oberhalb des Schmelzpunktes siedet es<sup>1)</sup>, indem es in äusserst stechenden Dampf übergeht. In Wasser ist es löslich und aus diesen Lösungen scheiden oxydierbare Substanzen metallisches Osmium als feines Pulver aus.

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1986.



## Anhang.

## 140). Ueber das sog. periodische System der Elemente im allgemeinen.

**Frage 352.** Was ist in Kürze über das sog. periodische System der Elemente hervorzuheben?

**Erkl. 1987.** Das Wismuth wird z. B. von vielen Chemikern zu den Nichtmetallen gerechnet, während andere dasselbe als Metall betrachten, wie in Bd. II, Erkl. 1756, bereits erwähnt.

**Erkl. 1988.** Schon im Jahre 1865 hatte *Newlands* in einer grösseren Abhandlung veröffentlicht, dass bei einer Gruppierung der Elemente nach zunehmenden Atomgewichten gewisse aus 7 Elementen bestehende Gruppen auftreten, deren Glieder in naher Beziehung zu einander ständen.

**Erkl. 1989.** Hinsichtlich der zwischen den Alkalimetallen z. B. Natrium und Kupfer, Silber und Gold bestehenden Aehnlichkeit sei darauf hingewiesen, dass sie sämtlich Verbindungen von dem allgemeinen Typus  $m^IX$  bilden, in denen sie einwertig auftreten, z. B.:

Natriumchlorid =  $NaCl$

Kupferchlorür =  $CuCl$  bzw.  $Cu_2Cl_2$

Chlorsilber =  $AgCl$

Goldchlorür =  $AuCl$  u. s. w.

Abgesehen von dem Goldchlorür sind die vorstehenden Chloride isomorph und zwar in Formen des regulären Kristallsystems. Das Silbersulfat =  $Ag_2SO_4$  und Natriumsulfat =  $Na_2SO_4$  sind gleichfalls isomorph. Diese Verwandtschaft spricht sich ferner in der Existenz der sog. Quadrantoxys:  $Na_4O$  und  $Ag_4O$  u. s. w. aus.

Zu beachten ist dabei, dass gewisse Unterschiede vorhanden sind, wie z. B. dass Kupfer ausser den Oxydulverbindungen, die den Verbindungen der Alkalimetalle und des Silbers analog sind, auch Oxydverbindungen von der allgemeinen Formel  $Cu^{II}X_2$  zu bilden vermag, in denen es sich den Gliedern der zweiten Vertikalreihe (speziell den Erdalkalimetallen) nähert, und dass Gold neben seinen Oxydulverbindungen auch Oxydverbindungen vom allgemeinen Typus  $Au^{III}X_3$  bildet. In den letzteren gleicht das Gold den Elementen der dritten Vertikalgruppe. Derartige Abweichungen der Endglieder einer Reihe von dem Gesamtverhalten stehen gleichfalls in Beziehung zu dem Atomgewicht, d. h. auch in jeder Gruppe ändern sich in gewissem Sinne die Gruppeneigenschaften mit zunehmendem Atomgewicht.

**Antwort.** Während die früher allgemein übliche Einteilung der Elemente in Metalle und Metalloide keine scharf durchführbare ist und verschiedene Elemente bald zu den Metalloiden, bald zu den Metallen gezählt werden,<sup>1)</sup> ist in neuerer Zeit der Weg zu einer systematischen und consequenten Einteilung der Elemente von *Mendelejeff* und *Lothar Meyer* aufgefunden, indem diese Forscher als Prinzip der Gruppierung einzig und allein die absolute Grösse der Atomgewichte benutzten und hierbei von einer bereits älteren Beobachtung<sup>2)</sup> ausgingen, dass die Eigenschaften der Elemente durch die Grösse der Atomgewichte bedingt werden.

Im Jahre 1869 formulierten sie das sog. periodische Gesetz der Elemente in knapper Weise dahin, dass die Eigenschaften der Elemente periodische Funktionen der Atomgewichte seien, d. h. dass bei einer Aneinanderreihung der Elemente entsprechend der zunehmenden Grösse ihrer Atomgewichte nach gewissen Zwischenräumen („Perioden“) Elemente wiederkehren, welche mit gewissen vorausgehenden grosse Aehnlichkeit besitzen und mit jenen sich zu natürlichen Gruppen zusammenstellen lassen.

Ordnet man nämlich in horizontalen Reihen die Elemente entsprechend der zunehmenden Grösse der Atomgewichte und lässt den Wasserstoff vorläufig ausser Acht, so folgen nacheinander die Elemente mit den betreffenden Atomgewichten: Lithium (7), Beryllium (9), Bor (11), Kohlenstoff (12), Stickstoff (14), Sauerstoff (16), Fluor (19); als achttes folgt Natrium (23), welches dem Lithium ähnlich ist, dann das dem Beryllium entsprechende Magnesium (24), hierauf Aluminium (27), welchem das Bor verwandt

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1987.

<sup>2)</sup> „ „ 1988.

**Erkl. 1990.** Ueber die zwischen den Elementen: Beryllium, Zink und Cadmium bestehende Verwandtschaft vgl. Band II, S. 308, Anmerkung 4. An das Zink und Cadmium schliesst sich eng das Quecksilber an, dessen Oxydverbindungen denen des Zinks und Cadmiums analog sind. Ein abweichendes Verhalten — entsprechend der Höhe seines Atomgewichts — zeigt das Quecksilber insofern, als auch Oxydulverbindungen desselben von der allgemeinen Formel ( $\text{Hg}^{\text{I}}\text{X}$ ) bekannt sind, in denen sich das Quecksilber den Gliedern der ersten Vertikalreihe nähert.

Die Aehnlichkeit des Berylliums und seiner Verbindungen mit Magnesium bzw. dessen Verbindungen ist bereits in Erkl. 1090, Bd. II, hervorgehoben.

**Erkl. 1991.** Ueber die aus der Vertikalreihe IV abzuleitende Aehnlichkeit zwischen Silicium und Titan vgl. Erkl. 1683, Bd. II, über diejenige zwischen Germanium, Zinn und Blei vgl. Erkl. 1675, Bd. II.

**Erkl. 1992.** Ueber die in Gruppe V zum Ausdruck gebrachten Beziehungen des Vanadiums und seiner Verbindungen mit den Elementen Phosphor, Arsen und Antimon bzw. deren Verbindungen vgl. Bd. II, Erkl. 1731 und 1734.

**Erkl. 1993.** Es erscheint auf den ersten Blick auffällig, dass z. B. in der VI. Vertikalgruppe neben den Elementen Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur auch die Metalle: Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran enthalten sind. Berücksichtigt man aber, dass z. B. Schwefel und Selen in ihren höchsten Sauerstoffverbindungen ( $\text{SO}_3 = \text{Schwefeltrioxyd}$  und  $\text{SeO}_3 = \text{Selen-trioxyd}$ ) sechswertig sind und dass analoge Säureanhydride des Chroms, Molybdäns, Wolframs und Urans; nämlich  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  bzw.  $\text{UO}_3$  bekannt sind, dass die entsprechenden Salze zum Teil völlig analog sind, dass ferner den genannten Säureanhydriden auch Säurechloride entsprechen, welche gleiche Zusammensetzung und im allgemeinen ähnliche Eigenschaften besitzen, so folgt, dass auch diese Zusammenstellung den Thatsachen wirklich entspricht.

**Erkl. 1994.** Die aus der VII. Gruppe hervorgehende Verwandtschaft des Metalls Mangan mit den Halogenen ist wirklich vorhanden, denn das Uebermangansäureanhydrid  $= \text{Mn}_2\text{O}_7$ , die Uebermangansäure ( $\text{HMnO}_4$ ) bzw. deren Salze entsprechen dem Chlorheptoxyd ( $\text{Cl}_2\text{O}_7$ ), Jodheptoxyd ( $\text{J}_2\text{O}_7$ ) bzw. der Ueberchlorsäure ( $\text{HClO}_4$ ) und Ueberjodsäure ( $\text{HJO}_4$ ). In allen diesen Verbindungen sind die betr. Elemente

ist u. s. w. Wenn man, in der angegebenen Weise fortfahrend, die Elemente durchgeht, kehren derartige analoge oder ähnliche Elemente wieder, die man zweckmässig untereinander schreibt. Auf diese Weise erhält man 10 Vertikalreihen, welche die sog. natürlichen Gruppen der Elemente repräsentieren (vgl. die nachfolgende Tabelle, welche die genauer untersuchten Elemente und zwar die Metalle in aufrechter, die Metalloide in liegender Schrift enthält).

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Li	Be	B	C	N	O	<i>Fl</i>	—	—	—
Na	Mg	Al	Si	P	S	<i>Cl</i>	—	—	—
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	<i>Br</i>	—	—	—
Rb	Sr	In	Zr	Nb	Mo	—	Ru	Rh	Pd
Ag	Cd	Sn	Sb	Te	<i>I</i>	—	—	—	—
Cs	Ba	Ce	La	—	Di	—	—	—	—
—	—	Er	—	Ta	W	—	Os	Ir	Pt
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—	—	—	—
—	—	—	Th	—	U	—	—	—	—

Die erste Vertikalreihe umfasst die sog. Alkalimetalle und ausserdem die Metalle: Kupfer, Silber und Gold, welche mit den Alkalimetallen nahe verwandt<sup>1)</sup> sind, ohne dass diese Aehnlichkeit nach der bislang üblichen Einteilung zum Ausdruck kommt.

In der zweiten Vertikalreihe finden wir die Erdalkalimetalle: Magnesium, Calcium, Strontium und Baryum, sowie die Elemente: Beryllium, Zink, Cadmium und Quecksilber, welche letzteren untereinander und auch mit den Erdalkalimetallen verwandt<sup>2)</sup> sind.

Zu den Vertikalreihen III, IV, V, VI und VII gehören ebenfalls untereinander ähnliche<sup>3)</sup> oder analoge Elemente, so enthält z. B. die Reihe VII die Halo-

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1989.

<sup>2)</sup> „ „ 1990.

<sup>3)</sup> „ die Erkl. 1991, 1992, 1993 u. 1994.

siebenwertig. Andererseits zeigt das Mangan Aehnlichkeit mit dem Chrom und Eisen, welche ihrerseits in gleicher Horizontalreihe mit dem Mangan stehen, so dass auch hier wieder zu Tage tritt, wie der Platz eines Elements in dem natürlichen System bestimmte Eigenschaften bzw. eine mehr oder weniger grosse Aehnlichkeit mit den betreffenden Nachbar-elementen bedingt.

**Erkl. 1995.** Wie aus den Vertikalgruppen VIII, IX und X, welche häufig in eine zusammengezogen werden, hervorgeht, zeigen die Glieder der Platingruppe zu den Elementen der Eisengruppe gewisse Beziehungen. Eisen, Osmium und Ruthenium z. B. sind grau gefärbt, schwer schmelzbar und an der Luft leicht oxydierbar. Nickel, Palladium und Platin sind silberweiss, leichter schmelzbar, werden aber von dem Sauerstoff nicht oxydiert. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Elemente Kobalt, Rhodium und Iridium. Für die Glieder der VIII. Reihe sind ferner die den Säureanhydriden ( $\text{FeO}_3$ ,  $\text{RuO}_3$ ,  $\text{OsO}_3$ ) entsprechenden Salze der Eisensäure ( $\text{H}_2\text{FeO}_4$ ), Rutheniumsäure ( $\text{H}_2\text{RuO}_4$ ) und Osmiumsäure ( $\text{H}_2\text{OsO}_4$ ) charakteristisch. Eine den höheren Atomgewichten des Rutheniums bzw. Osmiums entsprechende Verschiedenheit dieser beiden Elemente dem Eisen gegenüber besteht darin, dass dieselben Oxyde von den Formeln:  $\text{RuO}_4$  (Ueberrutheniumsäureanhydrid) und  $\text{OsO}_4$  (Ueberosmiumsäureanhydrid) zu bilden vermögen, deren Analogon vom Eisen nicht existiert. Kobalt, Rhodium und Iridium bilden dagegen überhaupt keine säureartigen Sauerstoffverbindungen.

**Erkl. 1996.** Die vorstehende Gruppierung der Elemente enthält im allgemeinen in den Horizontalreihen links die elektropositiven Elemente (Metalle), rechts die elektronegativen Elemente (Metalloide). Eine Abstufung findet im allgemeinen mit der Zunahme des Atomgewichtes auch hier statt, indem die erste Horizontalreihe 5 Metalloide: Bor, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Fluor, die zweite Horizontalreihe deren 4, nämlich: Silicium, Phosphor, Schwefel, Chlor, während die dritte zufolge der bislang üblichen Bezeichnungsweise kein Metalloid, die vierte Horizontalreihe wieder 3 und zwar Arsen, Selen und Brom, die fünfte Reihe kein, dagegen die sechste wieder 3, nämlich: Antimon, Tellur und Jod enthält. Wenn nun auf der rechten Seite dieser Horizontalreihen ferner die Elemente: Chrom, Mangan, Molybdän, Didym, Wolfram, Uran, sowie diejenigen der Eisen- und Platingruppe sich befinden, so ist wohl zu beachten, dass bei den meisten derselben eine mehr oder weniger grosse Aehnlichkeit mit den Nichtmetallen vorhanden ist, welche sich besonders in den säurebildenden Eigenschaften gewisser Oxyde derselben ausspricht.

gene: Fluor, Chlor, Brom und Jod, sowie das den Halogenen in mancher Beziehung nahestehende Element: Mangan.

In den Gruppen VIII, IX und X befinden sich die Metalle der Eisen- und Platingruppe, von denen die Glieder der entsprechenden Vertikalreihen einander ähnlich sind.<sup>1)</sup>

Durch die vorstehende Gruppierung der Elemente in 10 Vertikalreihen bzw. 10 Horizontalreihen,<sup>2)</sup> wird gleichzeitig innerhalb der letzteren eine gesetzmässige Aenderung verschiedenartiger Eigenschaften der nebeneinanderstehenden Elemente zum Ausdruck gebracht, indem gewisse Eigenschaften in gleicher Weise zu- bzw. abnehmen. Z. B. steigt und sinkt in den Horizontalreihen die Wertigkeit<sup>3)</sup> der Elemente gegen Wasserstoff bzw. einwertige Elemente gleichmässig, während die Maximalwertigkeit<sup>3)</sup> gegen Sauerstoff gleichmässig steigt. Auch die spezifischen<sup>3)</sup> Gewichte der einzelnen Glieder in den Horizontalreihen nehmen allmählich zu bzw. ab.

Betrachtet man die gesamte vorstehende Gruppierung, so findet man ferner, dass allgemein in den Horizontalreihen links die elektropositiven Elemente (Metalle), rechts die elektronegativen Elemente (Metalloide) enthalten sind.<sup>3)</sup>

Wenn demnach die auf die Atomgewichtsgrösse basierte Gruppierung der Elemente zu einer natürlichen Klassifikation geführt hat, so ist dieselbe auch noch insofern von grossem Werte gewesen, als sie es ermöglichte und noch ermöglicht, die Existenz gewisser Elemente — nämlich an den Stellen, wo Lücken vorhanden waren oder sind — vorauszusagen und deren Eigenschaften auf Grund der Stellung dieser noch unbekannten Elemente in dem System mit einer überraschenden Genauigkeit zu prophezeien.<sup>4)</sup> Bislang ist die Richtigkeit derartiger Annahmen durch spätere Untersuchungen (z. B. beim Germanium,

<sup>1)</sup> Siehe Erkl. 1995.

<sup>2)</sup> „ „ 1996.

<sup>3)</sup> „ „ 1997.

<sup>4)</sup> „ „ 1560 und 1674, Bd. II.

**Erkl. 1997.** Die Zahl der innerhalb der einzelnen Reihen vorhandenen Analogien lässt sich noch vermehren; so folgt die Wertigkeit in den Horizontalreihen einer gewissen der Zunahme der Atomgewichte entsprechenden Gesetzmässigkeit. Z. B. sind die Glieder der zweiten Horizontalreihe in ihrer Wertigkeit gegen Wasserstoff bzw. einwertige Elemente ansteigend 1—4wertig, dann absteigend 4—1wertig, entsprechend der Reihe:

Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
I	II	III	IV	III	II	I

Die grösste Wertigkeit, welchen diese gleichen Elemente gegen Sauerstoff bzw. sauerstoffhaltige Reste zu äussern vermögen nimmt gleichmässig zu, so dass für diese sog. Maximalvalenz die folgende Reihe aufzustellen ist:

Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
I	II	III	IV	V	VI	VII

entsprechend den nachstehenden Verbindungen:

$\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ .

Ähnliche Verhältnisse treten in den übrigen Horizontalreihen hinsichtlich der Wertigkeit zu Tage.

Auch die spezifischen Gewichte nehmen zu bzw. ab, entsprechend den steigenden Atomgewichten. Schliesslich sei noch erwähnt, dass auch die sog. thermochemischen Eigenschaften und Spectralerscheinungen der chemischen Elemente und ihrer Verbindungen als periodische Funktionen der Atomgewichte aufgefasst werden können.

Scandium und Gallium) stets bestätigt und hierdurch die Giltigkeit des periodischen Systems der Elemente von neuem gestützt worden.

Aus dem periodischen Gesetz der Elemente folgt aber notwendiger Weise, dass die Atome der verschiedenen Elemente sich aus einer Ursubstanz zusammensetzen und untereinander verschiedenartige Aggregate dieses Urlements darstellen, weil nur dann einfach zu erklären ist, weshalb die Elemente in ihren Eigenschaften gesetzmässig ihren Atomgewichten folgen oder, wie der übliche Ausdruck lautet, die Eigenschaften der Elemente Funktionen ihrer Atomgewichte darstellen.

Da, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, die grösste Zahl der physikalischen und chemischen Eigenschaften der chemischen Elemente durch die Stellung bedingt wird, welche letztere in dem sog. periodischen System einnehmen, so stellt letzteres resp. die demselben entsprechende Gruppierung der Elemente die allein natürliche Einteilung der Elemente dar, welche künftig die bisher üblichen, mehr oder weniger willkürlichen Klassifizierungen der chemischen Elemente vollständig verdrängen wird.



Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

**Bemerkt sei hier nur:**

- 1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den sofortigen und dauernden Gebrauch zu gestatten.**
- 2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.**
- 3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.**
- 4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem Abonnementspreise von 25 Pfg. pro Heft.**
- 5). Die Reihenfolge der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung für die Interessenten.**
- 6). Das Werk enthält Alles, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.**
- 7). Das Werk ist ein praktisches Lehrbuch für Schüler aller Schulen, das beste Handbuch für Lehrer und Examinatoren, das vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium, das vortrefflichste Nachschlagebuch für Fachleute und Techniker jeder Art.**
- 8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.**

---

 **Das vollständige**

## **Inhaltsverzeichnis**

**der bis jetzt erschienenen Hefte**

**kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.**

---

**Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.**

•

•

•

•

•

•



1248. Heft.

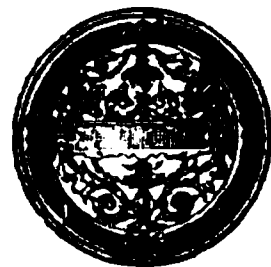
Preis  
des Heftes  
**25 Pf.**

**Chemie**

und chemische Technologie.

Zweiter Band.

Forts. v. Heft 1159. — Seite I—XVI.



*(1248 - 157)*

# Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben für den Schul- & Selbstunterricht —  
mit  
Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten  
erläutert durch

**viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,**

aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

**zum einzig richtigen und erfolgreichen**

**Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung  
der exakten Wissenschaften,**

herausgegeben von

**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse  
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

## **Chemie und chem. Technologie**

Zweiter Band.

Nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Forts. v. Heft 1159. — Seite I—XVI.

Inhalt:

Register zum I. Band: Metalloide.

Stuttgart 1893.

Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann  
durch jede Buchhandlung bezogen werden

**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

# PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Hefen zu dem billigen Preise von 25 S. pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglichen gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Hefen für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen, etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teiles der mathematischen Disziplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit übrig bleibt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehalten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schul-Unterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapitale lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

**Stuttgart.**

**Die Verlagshandlung.**

# Register

zu

## Steffen, Lehrbuch der reinen u. technischen Chemie.

Anorganische Experimental-Chemie.

### Erster Band.

(Metalloide.)

• Die Ziffern bedeuten die Seitenzahlen.

**Abendröte**, Ursache der 158.  
**Absolut** 185.  
**Absorption** 38.  
**Absorption von Gasen durch Kohle** 273.  
**Absorptionsturm** 553.  
**Aceten** 298.  
**Acetylen** Bildung und Darstellung 305.  
— Vorkommen 305.  
— aus Leuchtgas 305.  
— „ Aethylendibromür 305.  
— „ Kohlenstoff und Wasserstoff 306.  
— Eigenschaften 307.  
— Verdichtung 307.  
— Zersetzung 307.  
— Übergang in Benzol 308.  
— Verwertung und Entdeckung 309.  
— verschiedene Namen 305.  
**Acetylen - Kupfer - Verbindung** 308.  
**Achatindustrie** 281.  
**Acid spirit of nitre** 241.  
**Acide aérien** 332.  
**Acide arsénieux** 710.  
— arsénique 716.  
— azotique 241.  
— „ fumant 255.  
— boracique 770.  
— borique 770.  
— bromique 452.  
— carbonique 332.  
— chlorhydrique 393.  
— chlorique 444.  
— chloro-azotique 256.

**Acide du borax** 770.  
— fluorhydrique 388.  
— hydrobromique 410.  
— hydrojodique 416.  
— hydrosulfurique 494.  
— hypochlorique 434.  
— jodhydrique 416.  
— jodique 457.  
— marin 393.  
— marin phlogistique 351.  
— muriatique 393.  
— nitrique 241.  
— oxynitrique 241.  
— oxyseptonique 241.  
— perbromique 454.  
— perchlorique 448.  
— phtorique 388.  
— sulfhydrique 494.  
— sulfureux 537.  
— sulfurique 544.  
— „ anhydre 541.  
— „ de Saxe ou d'Allemagne 570.  
— sulfurique fumant de Nordhausen 570.  
**Acido idroclorico** 393.  
— nitrico 241.  
— sulfurico 544.  
**Acidum arsenicicum** 716.  
— arsenicorum 710.  
— azoticum 241.  
— boracicum 770.  
— boricum 770.  
— bromicum 452.  
— carbonicum 332.  
— chloricum 444.  
— chloronitrosum 256.

**Acidum hydrobromatum** 410.  
— hydrobromicum 410.  
— hydrochloratum 393.  
**Acidum hydrochloricum** 393.  
— hydrofluoricum 388.  
— hydrojodicum 416.  
— hydrothionicum 493.  
— hyperbromicum 544.  
— hyperchloricum 448.  
— hypochloricum 434.  
— hypochlorosum 434.  
— hyponitrico 255.  
— hyponitricum 225.  
— jodicum 457.  
— muriaticum 393.  
— „ hyperoxygenatum 444.  
— muriaticum oxygenatum 369.  
— nitricum 241.  
— „ fumans 255.  
— sulfuricum 544.  
— sulfuricum anhydricum 541.  
— sulfurosum 537.  
— sulfuricum fumans 570.  
— sulfuris 536.  
— zooticum 241.  
**Acqua forte** 253.  
— regia-regis 256.  
**Adapoo currie** 265.  
**Aequivalentgewicht** 12.  
— zahlen 12.  
**Aer hepaticus** 493.  
**Aethen** 298.  
**Aetherin** 298.  
**Aethin** 305.  
**Aethiops vegetabilis** 266.  
**Aethogen** 779.

**Aethylen** Vorkommen 298.  
 — Darstellung 299.  
 — aus Alkohol und Schwefelsäure 299, 301.  
 — aus Alkohol und Borsäureanhydrid 301.  
 — Eigenschaften 302.  
 — Verdichtung 302.  
 — Brennbarkeit 303.  
 — Zersetzung 304.  
 — Verwertung und Entdeckung 304.  
 — verschiedene Namen 298.  
**Aethylenchlorid** 303.  
**Aethylen dibromür** 305.  
**Aethylenum chloratum** 303.  
**Aethylester, Salpetrigsäure-** 240.  
**Aetzammoniak** 197.  
**Aetzen von Metall** 253.  
 — „ Porzellan und Glas 390, 392.  
**Aetznatron** 72.  
**Affinität = Verwandtschaft** 9.  
 — Wesen der Verwandtschaft 13.  
 — des Stickstoffs und Wasserstoffs 175.  
 — der Elemente 426.  
**Agat-Industrie** 282.  
**Aggregatzustand** 9.  
**Air alkaline** 196.  
 — fixe 332.  
 — méphitique 332.  
**Aitmat** 726.  
**Aktiv** 56.  
**Aktiver Sauerstoff, s. Sauerstoff.**  
**Alcaline air** 196.  
**Alchemisten** 6.  
**Alcohol of sulphur** 590.  
 — sulphuris 590.  
**Alcool de soufre** 590.  
**Algarotpulver** 734.  
**Alkalische Luft** 196.  
**Alkalische Wasser** 121.  
**Alkohol, Sättigen mit Ammoniak** 185.  
 — absoluter 185.  
 — Entfuselung 283.  
 — Gewinnung aus Aethylen 304.  
**Allemontit** 756.  
**Allotrope Modifikation** 56.  
**Almas** 265.  
**Alor boracicus** 770.  
**Alpenglühen, Ursache des** 158.  
**Altait (Tellurblei)** 692.  
**Amalgam** 402.  
**Ameisensäure, Kohlenoxyddarstellung aus** 322.  
**Amid** 172.  
**Ammoniacaliquida** 137.  
**Ammoniak, Vorkommen** 172.  
 — Bildung 172.  
 — aus Stickstoff und Wasserstoff  
 a) durch Elektrizität 173.  
 b) auf chemisch. Wege 174.

**Ammoniak, aus organisch. Körpern u. ätzend. Alkalien** 177.  
 — aussalpetersaurem Salze 176.  
 — aus stickstoffhaltigen organ. Körpern 177.  
 — Darstellung und Gewinnung 178.  
 — aus Ammoniaksalzen 179.  
 — Brennbarkeit 187.  
 — aus Salmiakgeist 178.  
 — Eigenschaften 181.  
 — Erlöschen brennender Körper 186.  
 — Verflüssigung 182, 185.  
 — Oxydation 189.  
 — a) durch Atmosphär. Sauerstoff 189.  
 — b) durch reinen Sauerstoff 190.  
 — Löslichkeit in Wasser 191, 192.  
 — Absorption durch Holzkohle 193.  
 — Absorption durch Alkohol 185.  
 — Verwertung 194.  
 — zur Darstellung von Eis 195.  
 — Entdeckung 196.  
**Ammoniak, wässeriges, Darstellung** 197.  
 — aus Gaswasser 197.  
 — Eigenschaften 198.  
 — verschiedene Namen 197.  
**Ammoniaque** 196.  
**Ammoniaque liquide** 197.  
**Ammonico** 197.  
**Ammonium** 171.  
 — borfluorid 780.  
 — carbaminsaures 338.  
 — causticum 197.  
 — Chlor- 172.  
 — essigsaures 199.  
 — kohlen-saures 172, 198.  
 — nitrat 204.  
 — salpetersaures 172, 199.  
**Ammoniumsulfid** 500.  
**Ammoniumsulfhydrat** 500.  
**Ammoniumsulfuret** 500.  
**Amorph** 761.  
**Amorpher Kohlenstoff** 258.  
 — Schwefel 487.  
**Analog** 416.  
**Analyse** 5.  
**Anhydrid** 140.  
**Anilinfarbstoffe** 253.  
**Animal-charcoal** 266.  
**Animalisch** 263.  
**Anion** 35.  
**Anjana** 726.  
 — kaloo 751.  
**Ankohlen von Wasserfässern** 283.  
**Anlaufen der Metalle** 500.  
**Anode** 37.  
**Anthracit** 258.

**Anthracitkohle** 258, 277.  
**Antidotum Arsenici** 713.  
**Antimoine** 726.  
**Antimon** 726.  
 — Vorkommen 726.  
 — versch. Namen 726.  
 — Gewinnung 727.  
 — Eigensch. 728.  
 — Verwertung 729.  
 — Entdeckung 730.  
 — Verbindung mit Wasserstoff im allgemeinen 730.  
 — Verbindung mit den Halogenen im allg. 733.  
 — Verbindung mit Sauerstoff im allg. 741.  
 — Verbindung mit Sauerstoff u. Wasserstoff im allg. 746.  
 — Verbindung mit Sauerstoff und Halogen im allg. 748.  
 — Verbindung mit Schwefel im allg. 751.  
 — Verbindung mit Selen im allg. 755.  
 — Verbindung m. Tellur, Phosphor u. Arsen im allg. 756.  
 — Verbrennen in Bromdampf 375.  
 — Verbrennen in Chlor 364.  
**Antimon-Antimonylsulfat** 743.  
**Antimon, explosives** 740.  
**Antimonarsen** 756.  
**Antimonblende** 755.  
**Antimonbronze** 730.  
**Antimonbutter** 735.  
**Antimonchlorid** 734, 736.  
**Antimonchlorür** 734.  
**Antimonglanz** 726.  
**Antimonhydroxyd** 744.  
**Antimonigsäureanhydrid** 741.  
**Antimonio** 726.  
**Antimonio crudo** 751.  
**Antimonium** 726.  
**Antimonium crudum** 751.  
**Antimonium sulfuratum aurantiacum** 754.  
**Antimonium sulfuratum nigrum** 751.  
**Antimonkermes** 753.  
**Antimonnitrate** 743.  
**Antimonoxybromid** 749.  
**Antimonoxychlorid (chlorür)** 737, 749.  
**Antimonoxyd** 726, 741.  
**Antimonoxysulfuret** 726.  
**Antimonpentachlorid** 735.  
 — Darstellung 735.  
 — Eigenschaft 736.  
 — Schwefeltetrachlorid 737.  
 — Selenacichlorid 737.  
 — Selentetrachlorid 737.  
**Antimonpentachlorür** 736.  
**Antimonpentafluorid** 739.  
**Antimonpentajodid** 733.  
**Antimonpentaselenid** 756.

Antimonpentasulfid 753.  
 Antimonpentoxyd 745.  
 Antimonperchlorid (chlorür) 735.  
 Antimonpersulfid 754.  
 Antimonphosphit 756.  
 Antimonsäure (einbasisch) 747.  
 Antimonsäureanhydrid 726, 745.  
 Antimonsaures Antimon(oxyd) 744.  
 Antimonspiegel 731.  
 Antimonsulfate 743.  
 Antimonsulfid 754.  
 Antimonsulfür 751.  
 Antimonsuperchlorid (chlorür) 735.  
 Antimontetroxyd 744, 752.  
 Antimontribromid 737.  
 Antimontrichlorid 733, 750.  
 — Darstellung 733.  
 — Eigenschaft 734.  
 — Verwertung 735.  
 Antimontrifluorid 738.  
 Antimontrihydrür 731.  
 Antimontrijodid 738.  
 Antimontrioxyd im allgemeinen 741.  
 — Darst. 741.  
 — Eigenschaften 743.  
 Antimontriselenid 756.  
 Antimontrisulfat 743, 751.  
 Antimontrisulfid 751.  
 Antimonu 726.  
 Antimonum na<sup>l</sup> 726.  
 Antimonwasserstoffgas 731.  
 Antimony 726.  
 Antimonyl-Antimonat 744.  
 Antimonylchlorid 748.  
 Antimonylfluorid 749.  
 Antimonylhydrat 744.  
 Antimonyljodid 749.  
 Antimonylkalium, weinsaures 743.  
 Antimonyloxychlorid 734.  
 Antimonylsulfat basisches 743.  
 Antimonzinnober 755.  
 Apatit 646.  
 Apparat, Dampf- 114.  
 — Destillations- 113.  
 — Kippscher 82.  
 — Pettenkofer'scher 161.  
 — Wasserstoffdarstellung 83.  
 Aqua chlorata 368.  
 — chlori 368.  
 — fortis 241.  
 — oxymuriatica 368.  
 — regia 256.  
 — regis 256.  
 Arek gowgird 544.  
 Areki shora 241.  
 Aridarum 721.  
 Arsanikun 721.  
 Arsen 731.  
 — Vorkommen im allgem. 698.  
 — Darstellung „ „ 699.

Arsen, Eigensch. im allgem. 699.  
 — Verwertung „ „ 701.  
 — Entdeckung „ „ 701.  
 — Verbind. mit Wasserstoff im allg. 702.  
 — Verbind. mit den Halogenen im allg. 706.  
 — Verbind. mit Sauerstoff im allg. 710.  
 — Verbind. mit Sauerstoff u. Wasserstoff 715.  
 — Verbind. mit Sauerstoff u. Halogen 718.  
 — Verbind. mit Schwefel 719.  
 — „ „ Selen 724.  
 — „ „ Tellur 725.  
 — „ „ Phosphor 725.  
 — Verbrennung in Chlor 364.  
 — „ „ Chlortetroxyd 443.  
 — Verbrennen im Chlor 364.  
 — „ in Bromdampf 375.  
 Arsenbromid 708.  
 Arsenbromür 708.  
 Arsenchlorür 707.  
 Arsenchlorürdihydrat 707.  
 Arsendihydroxybromid 707.  
 Arsendiselenid 724.  
 Arsendisulfid 720.  
 Arsenditellurid 725.  
 Arsenfluorür 709.  
 Arsenhaloide 706.  
 Arsenic acid 716.  
 Arsénic blanc 710.  
 Arsénic rouge 720.  
 Arsenico bianco 710.  
 Arsenico blanco 710.  
 Arsenicum 698.  
 Arsenicum album 710.  
 Arsenicum metallicum 698.  
 Arsenicum rubrum 720.  
 — flavum seu citrinum 721.  
 — sulfuratum 720.  
 Arsenige Säure 710.  
 Arseniges Sulfid 721.  
 Arsenik 699.  
 Arsenik, roter 720.  
 Arsenik, weisser 710.  
 Arsenikbiala 710.  
 Arsenikblumen 710.  
 Arsenikesser 713.  
 Arsenikglas, gelbes 721.  
 — rotes 720.  
 Arsenikkies 699.  
 Arsenikrubin 720.  
 Arseniksaures Silber 712.  
 Arseniksäure 716.  
 Arseniksäureanhydrid 710.  
 Arsenikseife 714.  
 Arseniksulfid 723.  
 Arsenjodür 708.  
 Arsenious acid 710.  
 Arsenite 712, 720.  
 Arsenium 698.

Arsenmonomethyltetrachlorid 706. [706.  
 Arsenmonophenyltetrachlorid  
 Arsenmonosulfid 720.  
 Arsennatrium 703.  
 Arsenoxybromid 707.  
 Arsenoxychlorid 719.  
 Arsenoxychlorür 707.  
 Arsenoxyhaloide im allg. 718.  
 Arsenoxysulfid 724.  
 Arsenpentafluorid 709.  
 Arsenpentasulfid 723.  
 Arsenpentoxyd 715.  
 Arsenpersulfid 723.  
 Arsensäure dreibasische 716.  
 Arsensäure gewöhnliche 716.  
 Arsensäureanhydrid 715.  
 Arsensäuretrihydrat 716.  
 Arsenselenosulfür 724.  
 Arsenspiegel 703.  
 Arsensubsulfür 720.  
 Arsensulfid 720, 721.  
 Arsensulfoselenür 724.  
 Arsensulfür 720.  
 Arsensupersulfid 723.  
 Arsensupersulfür 721.  
 Arsentersulfid 721.  
 Arsentribromid 702.  
 Arsentribromür 708.  
 Arsentrichlorid Bildung 706.  
 — Eigenschaft 707.  
 Arsentrichlorür 707.  
 Arsentrifluorid 709.  
 Arsentrifluorür 709.  
 Arsentrihydrür 702.  
 Arsentrijodid 708.  
 Arsentrijodür 708.  
 Arsentrioxyd Darst. 710.  
 — Versch. Namen 710.  
 — Eigensch. 711.  
 — Löslichk. in Wasser 711.  
 — Übergang des amorphen in kristallisiertes 712.  
 — Oxydation z. Arsensäure 712.  
 — Reduction 712.  
 — Anwendung 714.  
 Arsentriselenid 724.  
 Arsentrisulfid 714.  
 Arsentritellurid 725.  
 Arsenum 698. [713.  
 Arsenvergiftung, Gegenmittel  
 Arsenwasserstoff, gasförmiger 702.  
 — Darstellung 702.  
 — Eigenschaften 703.  
 — Dissociation, Wärme 704.  
 — fester (starrer) 705.  
 Arsenylbromid 719.  
 Arsenylchlorid 707, 719.  
 Arsenyljodid 718.  
 Asbest platinierter Darstellung 190.  
 — platinierter Verwendung 190.  
 Askolin 535.  
 Asphaltlack 391.



- Aspirator 165.  
 Atmosphäre, Vorkommen 157.  
 — Darstellung 157.  
 — Eigenschaften 158.  
 — Druck 157, 159.  
 — blaue Farbe 158.  
 — Verdichtung 159.  
 — Durchdringen trockener Steine 161.  
 — Bestimmung des Gehalts:  
 — a) an Sauerstoff und Stickstoff 163.  
 — b) an Wasser und Kohlen-säureanhydrid 166.  
 — c) an Kohlensäureanhydrid 167.  
 — Gehalt an Kohlensäureanhydrid 334.  
 — Verwertung 169.  
 — Geschichtliches 170.  
 Atmosphärrillen, Widerstandsfähigkeit der Holzkohle gegen Einwirkung der 274.  
 Atmosphärsauerstoff 23.  
 Atom 13.  
 — -Gewicht 14.  
 Ätzendes Ammoniak 197.  
 Auflösung von Kohlenstoff 261.  
 — „ Platin 248.  
 Aurum paradoxum 629.  
 Ausräuchern von Krankenzimmern 368.  
 Azot 154.  
 Azotate hydrique 241.  
 Azotprotoxyd 206.  
 Azufre 479.  
 Backkohle 279.  
 Baku heilige Feuer 289, 320.  
 Barymsiliciumfluorid 803.  
 Basen 141.  
 Basische Oxyde 141.  
 Basizität einer Säure 460.  
 Batterie galvanische 35.  
 Baumwolle, Nitrieren von 152.  
 Beenderen kool 267.  
 Beenzwart 267.  
 Beinschwarz 267.  
 Beizen von Metall 253.  
 Benzol 308.  
 Bernstein, schwarzer 278.  
 Beschicken 53.  
 Bestandteile eines Körpers 6.  
 Bifilarhygrometer 169.  
 Bijouindustrie in Oberstein und Idar 281.  
 Binäre Verbindungen 11.  
 Bisulphuret of carbon 590.  
 Bitterwasser 121.  
 Bituminos 279.  
 Bivalente Elemente 16.  
 Black lead 258.  
 Blättererz 629.  
 Blaue Farbe der Luft 158.  
 Blei, chlorigsaures 440.  
 Bleierz 9.  
 Bleihydroxyd, Darstell. von 64.  
 Blei, tetrathionsaures 567.  
 Bleibende Härte eines Wassers 120.  
 Bleiche, Rasen 66.  
 Bleichen von Elfenbein 68.  
 — „ Haaren 135.  
 — „ Knochen 68.  
 — „ Leinwand mittels Wasserstoffsperoxyd 136.  
 Bleiglätte 505.  
 Bleikammer 547.  
 Bleikammerprocess 546, 551.  
 Bleinitrat, Trocknen von 226.  
 Bleistifte, Anfertigung von 282.  
 Blitzpulver 395.  
 Blutkohle 266.  
 Blyant 258.  
 Bohren von Edelsteinen 281.  
 — „ Gestein 281.  
 — „ Gles 281.  
 Bone black 281.  
 — baurach (borak) 757.  
 Bor Vorkommen 756.  
 — Darstellung 757.  
 — „ reiner 771.  
 — Eigenschaften. 759.  
 — Verwertung 761.  
 — Entdeckung 761.  
 — Verbind. des Bor mit H 762.  
 — „ „ „ „ Halogenen 763.  
 — Verbind. des Bor mit Fl u. H 767.  
 — Verbind. der Bor mit O 768.  
 — „ „ „ „ O u. H 769.  
 — Verbind. des Bor mit O u. J Halog. 774.  
 — Verbind. der Borsäure mit Säuren 776.  
 — Verbind. des Borsäure mit S 778.  
 — Verbind. der Borsäure mit N 779.  
 — Ableit. d. Wortes „Bor“ 757.  
 Bor, amorphes 759.  
 Bor, graphitförmiges 761.  
 Bor, krystallisiertes 761.  
 Bor, krystallinisches 761.  
 Boracic acid 770.  
 Boracit 757.  
 Boracium 757.  
 Borak-weiss 757.  
 Borate 757.  
 Borax 757.  
 Boraxsäure 757, 770.  
 Bordiamanten 760.  
 Borfluorid 765.  
 Borfluorkalium 757.  
 Borfluormetalle 768.  
 Borfluorwasserstoffsäure 767.  
 — Darstellung 767.  
 — Eigenschaften 767.  
 Borhaloide 763.  
 Borhydrosäure 770.  
 Bormagnesium 762.  
 Bornitrid 779.  
 Borocalcit 757.  
 Boron 757.  
 Boronsäure 770.  
 Boroxymonochlorid 774.  
 Boroxytrichlorid 775.  
 Borphosphorsäure 777.  
 Borsäure 772, 770, 759.  
 — glasige 769.  
 — Aethyläther 772.  
 Borsäureanhydrid 769.  
 Borsäurefumarolen 770.  
 Borsesquioxid 769.  
 Borstickstoff 779.  
 Borsulfid 779.  
 Borsupersulfid 779.  
 Bortersulfid 779.  
 Bortribromid, Doppelverb. desselb. mit  $\text{NH}_3$  765.  
 Bortrichlorid 763.  
 — Doppelverbind. desselb. z. B. mit  $\text{NH}_3$  764.  
 Bortrichlorür 763.  
 Bortrifluorid 765.  
 Bortrihydrat 770.  
 Bortrioxyd, Darstellung 769.  
 — Eigenschaften 769.  
 Bortrisulfid 778.  
 Borwasserstoff 762.  
 Boryl 770.  
 Borylhydrat 773.  
 — (Metaborsäure) 770.  
 Bournoit 726.  
 Boyle-Mariottesches Gesetz 158, 338.  
 Brandharze 285.  
 Braunkohle 258, 277.  
 Braunkohlenteer 285.  
 Braunstein 150.  
 Brechweinstein 743.  
 Brevesnoi ugol 265.  
 Brimstone 479.  
 Britanniametall 729.  
 Brodyscher Graphit 272.  
 Brom, Vorkommen 369.  
 — Darstell. od. Gewinnung 370.  
 — aus Bromkalium, Braunstein und Schwefelsäure 371.  
 — aus Bromsalzlösungen und Chlor 371.  
 — Eigenschaften 371.  
 — Aufbewahren 372.  
 — als fester Körper 373.  
 — Löslichkeit in Wasser und Ausscheiden von Bromhydrat 373.  
 — Löslichkeit in Äther und Schwefelkohlenstoff 374.  
 — Gelbfärben von Stärke 373.  
 — Verbindbarkeit mit andern Elementen 374.  
 — Verwertung 375.



**Brom**, Entdeckung 376.  
 — verschiedene Namen 369.  
**Brombor** 764.  
**Bromchlorid** 426.  
**Bromchlorür**, Allgemeines 426.  
 — Darstellung 426.  
 — verschiedene Namen 426.  
**Bromderivate** der Säuren 573.  
**Brome** 369.  
**Bromhydrat** 373.  
**Bromic acid** 452.  
**Bromid of jodine** 429.  
**Bromide** der Säuren 573.  
**Bromine** 369.  
**Brominium** 369.  
**Bromjod**, s. Jodbromür.  
 — einfach 429.  
 — fünffach s. Jodpentabromür.  
**Bromo** 369  
**Bromoxysäuren** 450.  
**Bromphosphonium** 667.  
**Bromsäure**, allgemeines 451.  
 — Darstellung 452.  
 — Eigenschaften 453.  
 — Verwertung u. Entdeck. 453.  
 — verschiedene Namen 452.  
**Bromsilicium** 794.  
**Bromstickstoff** 468.  
**Bromum** 369.  
 — chloratum 426.  
**Bromure d'iode** 429.  
**Bromwasserstoff** oder -säure 410.  
 — Vorkommen 410.  
 — Darstellung 409.  
 — aus Brom u. Wasserstoff 410.  
 — aus Brommetallen und Säuren 411.  
 — aus Brom und Phosphor 412.  
 — aus Phosphortribromür 411.  
 — aus Copaivaöl 411.  
 — aus unterschwefligsaurem oder schwefligsaurem Natrium, Brom u. Wasser 413.  
 — aus Brom und Schwefelwasserstoff 413.  
 — Eigenschaften 414.  
 — Absorption d. Wasser 414.  
 — Verdichtung 414.  
 — Zersetzung durch Chlor 415.  
 — Verwertung u. Entdeck. 416.  
 — verschiedene Namen 410.  
**Brotkohle** 266.  
**Buchdruckerlettermetall** 729.  
**Buchdruckerschwärze** 283.  
**Butyrum Antimonii (liquidum)** 735.  
  
**Calaverit** 629.  
**Calcarelli** 481.  
**Calcaroni** 480.  
**Calciumpentasulfid**, Bildung von 510.  
**Caput mortuum** 572.  
**Carbaminsäure** 339.

**Carbide de soufre** 590.  
**Carbo animalis** 266.  
 — carnis 266.  
 — ligni 265.  
 — e ligno 265.  
 — panis 266.  
 — ossium 267.  
 — sanguinis 266.  
 — spongiae 266.  
**Carbogenium** 258.  
**Carbon** 265.  
**Carbondisulfid** 590.  
**Carboneum** 258.  
 — oxydatum 322.  
 — sulfuratum 590.  
**Carbone animale** 266.  
**Carbone di legna** 265, 266.  
**Carbonic acid** 332.  
**Carbonicum** 258.  
**Carbonium** 258.  
**Carbontetrahydrür** 289.  
**Carbontetrasulfid** 590.  
**Carbonyl** 322.  
**Carbonylchlorid** 478.  
**Carbonylchlorür** 478.  
**Carbonyldichlorür**, s. Kohlenoxychlorid 478.  
**Carbure de soufre** 500.  
**Carbyl** 298.  
**Carré'sche Eismaschine** 194.  
**Causticum Landolfi** 427.  
**Cauterium antimoniale** 735.  
**Cementstahl** 283.  
**Chaptalisieren** 156.  
**Charakteristisch** 213.  
**Charbon animal** 266.  
 — minéral 258.  
 — végétal 265.  
**Chehonang** 721.  
**Ché-Lieon-hoàng** 479.  
**Chemie** 1.  
**Chem. Affinität**, s. Affinität 9.  
 — Elemente 7.  
 — Formeln 17.  
 — Gleichung 73, 78.  
 — Grundstoffe 7.  
 — Harmonika 91.  
 — Prozesse 5.  
 — Veränderungen 2.  
 — Verbindungen 9.  
 — Verbindungen, Einwirkung starrer Körper auf 229.  
 — Zerlegung 5.  
 — Zusammensetzung 5.  
**Chē-tan** 265.  
**Chibur** 479.  
**Chinesische Tusche** 283.  
**Chlor**, Vorkommen 351.  
 — Darstellung oder Gewinnung 352.  
 — aus Chlorwasserstoffsäure u. Braunstein 353.  
 — aus Chlorwasserstoffsäure u. doppeltchromsaurem Kalium 354.

**Chlor**, aus Chlorwasserstoffsäure und Sauerstoff 355.  
 — nach dem Deaconschen Verfahren 355.  
 — aus Chlornatrium, Braunstein u. Schwefelsäure 356.  
 — durch elektrolytische Abscheidung 357.  
 — Eigenschaften 358.  
 — Ausscheidung von Chlorhydrat 360.  
 — Verflüssigung 361.  
 — Verbindbarkeit mit andern Elementen 362.  
 — Verbrennungen in 362.  
 — bleichende Wirkung 365.  
 — „ „ in Gegenwart von Wasser 367.  
 — substituierende Wirkung auf sauerstoffhalt. Körper 366.  
 — Verwertung 368.  
 — Entdeckung 369.  
 — verschied. Namen 351, 369.  
 — wässrige Lösung 368.  
 — „ „ verschied. Namen 368.  
**Chlor-Ammonium** 172.  
 — „ Zersetzung durch d. elektr. Strom 466.  
**Chlorarsen** 707.  
**Chlorate** s. chlorsaure Salze 446.  
**Chlorbor** 763.  
**Chlorbrom**, s. Bromchlorür 426.  
**Chlorbromsilicium** 795.  
**Chlorcalcium** 81.  
**Chlorderivate** der Säuren 573.  
**Chlordioxyd** 440.  
**Chlordisulfid** 514.  
**Chlorhydrat** 359.  
 — Ausscheidung aus wässrigen Chlorlösungen 360.  
**Chlorhydrosäure** 444.  
**Chloricacid** 444.  
**Chlorid of Brom** 426.  
 — „ jodine 427.  
**Chloride** der Säuren 573.  
 — of sulfur 514.  
**Chlorig-Chlorsäureanhydrid** 440.  
**Chlorige Hydrosäure** 439.  
**Chlorige Säure**, Allgemein. 439.  
 — Eigenschaften 439.  
 — wässrige 439.  
 — verschiedene Namen 439.  
**Chlorigsaure Salze** 440, 441.  
**Chlorigsaures Blei** 440.  
**Chlorigsaureanhydrid**, s. Chlortrioxyd 436.  
**Chlorine** 351.  
**Chlorjod**, s. Jodchlorür 427.  
 — einfach 427.  
 — dreif., s. Jodtrichlorür.  
 — vierfach 429.  
**Chlorknallgas** 393.  
**Chlorkohlenoxyd** 478.

- Chlorkohlensäure 478.  
 Chlorkohlenstoff, einfach 476.  
 Chlormetalle, Bildung v. Chlorsilber bei Einwirkung auf salpetersaures Silber 407.  
 Chlormonosulfid 516.  
 Chlormonoxyd, Darstell. 432.  
 — Eigenschaften 432.  
 — Verflüssigung 433.  
 — Verwertung 433.  
 — Entdeckung 433.  
 Chlornatrium 68.  
 Chlornitrür 464.  
 Chloro 351.  
 Chloroxyd 440.  
 Chloroxysäuren 431.  
 Chlorperoxyd 440.  
 Chlorpersulfid 514.  
 Chlorphosphorstickstoff 698.  
 Chlorsalpetrige Säure 473.  
 Chlorsäure, Vorkommen 444.  
 — Darstellung 444.  
 — aus chlorsaurem Baryum u. Schwefelsäure 445.  
 — aus chlorsaurem Kalium und Kieselfluorwasserstoffsäure 445.  
 — Eigenschaften 446.  
 — Verwertung u. Entdeckung 447.  
 — verschiedene Namen 444.  
 Chlorsaure Salze 441, 446.  
 Chlorsaures Kalium 27, 40.  
 Chlorschwefel 514, 516.  
 — zweifach 516.  
 — vierfach 516.  
 — -säure 577.  
 — schweflige Säure 574.  
 Chlorschwefelphosphor 696.  
 Chlorsilber 183, 407.  
 Chlorstickstoff 151.  
 — Darstellung 464.  
 — aus Chlor und Chlorammonium 464.  
 — aus Chlorammonium durch elektrolyt. Zersetzung 466.  
 — Eigenschaften 467.  
 — Entdeckung 468.  
 — verschied. Namen 464.  
 Chlorsulfid 516.  
 Chlorsulfonsäure 576.  
 Chlorsupersulfid 514.  
 Chlortetroxyd, Darstell. 440.  
 — Eigenschaften 441.  
 — Explodieren 442.  
 — Verflüssigung 441.  
 — Verwertung u. Entdeckung 443.  
 — verschiedene Namen 440.  
 Chlorthionyl 574.  
 Chlortrioxyd, Bildung u. Darstellung 436.  
 — Darstellung 437.  
 — Eigenschaften 438.  
 — Lösung 439.  
 Chlortrioxyd, Verflüssigung 438.  
 — Verwertung u. Entdeckung 439.  
 Chlorum 351.  
 — solutum 368.  
 Chloruntersalpetersäure 473.  
 — -unterschwefelsäure 579.  
 Chlorure de Brôme 426.  
 — d'iode 427.  
 — de soufre 514.  
 Chlorverbindungen des Schwefels im allgemeinen 513.  
 Chlorvergiftung, Gegengift 150.  
 Chlorwasser 368.  
 Chlorwasserstoff, Vorkommen 393.  
 — Darstellung 393.  
 — aus Chlor und Wasserstoff 394, 395, 396.  
 — aus Chlornatrium u. Schwefelsäure 397.  
 — Eigenschaften 397.  
 — Verflüssigung 398.  
 — Nebelbild. od. Rauchen 398.  
 — Brennbarkeit 400.  
 — Absorption durch Wasser 401, 400.  
 — Zersetz. d. Natrium 402.  
 — „ „ Kalium 402.  
 — „ „ Bariumoxyd 403.  
 — Auflösung zu Chlorwasserstoffsäure 403.  
 — Verwertung 408.  
 — Entdeckung 409.  
 — verschiedene Namen 393.  
 Chlorwasserstoffsäure, Darstellung 403.  
 — Eigenschaften 399.  
 — Bildung v. Chlormetall 404.  
 — Zersetzung durch Elektrolyse 406.  
 — Bildung von Chlorsilber 407.  
 — Verwertung u. Entdeckung, s. Chlorwasserstoff.  
 — verschiedene Namen 393.  
 — Misch. m. Salpetersäure 256.  
 Chlorwasserstoffschwefelsäure 576.  
 — schweflige Säure 576.  
 Chromoxyd 152.  
 — schwefelsaures 31.  
 Chromsäureanhydrid, Reagens auf Wasserstoffsperoxyd 135.  
 Clausthalit (Selenblei) 603.  
 Cobaltum 699.  
 Colcothar 572.  
 Colieren 802.  
 Collodiumballon, Darstell. 87.  
 Copaivaöl 412.  
 Cornu cervi ustum 267.  
 Crocus antimonii 753.  
 Crookesit 603.  
 Crud antimony 751.  
 Curcumatinktur 168.  
 Cyan 350.  
 Cyangas 350.  
 Cyanradikal 350.  
 Cyanwasserstoffsäure 350.  
 Dalton'sches Gesetz 202.  
 Dampfapparate 114.  
 Datolith 757.  
 Demant 258.  
 Demir bozan 726, 751.  
 Demonstration 186.  
 Denitrifikator 553.  
 Dentosulfure d'antimoine 754.  
 Dephlogistisierte Luft 46.  
 — Salzsäure 351.  
 Derivate 573.  
 Desoxydation 143.  
 Destillation 113.  
 — fraktionierte 428.  
 — trockene 177, 263.  
 Destillationsapparate 113.  
 Diacetylcuprosoxyd 308.  
 Dialysator 38.  
 Dialyse 808, 38.  
 Diamant, Vorkommen 259.  
 — Darstellung 260.  
 — Eigenschaften 268.  
 — Brennbarkeit 270.  
 — Verwertung 280.  
 — Entdeckung 286.  
 Diamantbord 280.  
 Diamantbrei 280.  
 Diamanten, Feuer der 280.  
 — Wasser der 280.  
 — Wert geschliffener 280.  
 Diamantfärbungen 268.  
 Diantimonsäure 748.  
 Dichtigkeit des Wassers 116.  
 Diffusion 103.  
 Dihydriumsulfat 544.  
 Dihydrosulfat 544.  
 Dihydroxylschwefelsäure 544.  
 Dijodamid 469.  
 Dijodamin 469.  
 Dijodammoniak 469.  
 Dinitronaphtol 253.  
 Dinitrosyloxid 225.  
 Dinitryloxid 234.  
 Dioxyd 202.  
 Diphosphorsäure 685.  
 Dischwefelsäure 569.  
 — kristallisierte 570.  
 Disiliciumhydroxyd 811, 808.  
 Disponibler Wasserstoff 279.  
 Dissociation 398.  
 Disulfuryloxydichlorür 581.  
 Dithioarsenigsaur. Kalium 722.  
 Dithionige Säure 563.  
 Dithionsäure 564.  
 Dithioselensäure 628.  
 Döbereiner'sche Zündmaschinen 102.  
 Doppelschwefelsäure 570.  
 Dreifach Bromphosphor 673.

- Dreifach-Chlorantimon** 733.  
**Dreifach Chlorphosphor** 669.  
**Dreifach Chlorwasser** 707.  
**Dreifach Fluorwasser** 709.  
**Dreifach Jodphosphor** 675.  
**Dreifach-Schwefelantimon** 751.  
**Dreifach-Schwefelarsen** 721.  
**Drummond'sches Licht** 100, 106.  
**Dufrenit** 646.  
**Dulong's explosives Öl** 464.  
**Dungmittel, phosphorsäurehaltiges** 284.  
**Dunsthöhle bei Pyrmont** 341.  
**Dynamit** 254.
- Eau de chlorine** 368.  
 — forte 253.  
 — régale 256.  
**Ebonit** 4.  
**Ebur ustum** 267.  
**Edelsteine, Bohren, Schleifen u. Schneiden** 281.  
**Einfach Bromselen** 613.  
 — Chlorschwefel 514, 516.  
 — Chlorselen 611.  
 — Jodschwefel 519.  
 — Jodselen 615.  
**Einfach Schwefelselen** 624.  
**Einfache Körper** 7.  
**Einteilung der Elemente** 21.  
**Einwirkung starrer Körper auf chem. Verbindungen** 229.  
**Eisen, Reduktion von** 285.  
 — reduziertes 101.  
 — Verbrennen in Sauerstoff 47.  
 — „ „ Stickstoffmonoxyd 208.  
**Eisengegenstände, Schwärzen** 282.  
**Eisenkitt** 492.  
**Eisenoxydlösung** 213.  
**Eisenoxydul, schwefelsaures** 3.  
 — schwefelsaures, Darstell. 2.  
**Eisenoxydulhydrat** 145.  
**Eisenschwarz** 730.  
**Eisenspirale, Herstellung** 48.  
**Eisenvitriol** 3, 11.  
**Eisenwasser** 121.  
**Eismaschine, Carré'sche** 194.  
 — Pictet 536.  
**Eiweisskörper** 480.  
**Elayl s. Aethylen** 298.  
**Elaylchlorür** 303.  
**Elektrisch** 34.  
**Elektrische Pistole** 95.  
**Elektrisch. Bleichverfahren** 68.  
**Elektrisiermaschine** 58.  
**Elektroden** 35.  
 — Kohlen für galvanische Elemente 284.  
**Elektrolyse** 35.  
**Elektrolyte** 35.  
**Elektrolytisch** 34.  
**Elektrophor** 37.  
**Element** 7.
- Elemente, chemische** 7.  
 — bivalente 18.  
 — Einteilung 21.  
 — galvanisches 36.  
 — halogene 350.  
 — Normal-, 15.  
 — quadrivalente 16.  
 — symbol 17.  
 — trivalente 16.  
 — Valenz 15.  
**Elfenbein, Bleichen von** 68.  
 — gebranntes 267.  
**Energie** 419.  
**Englischrot** 572.  
**Englische Schwefelsäure** 560.  
**Entfärbendes Zuckersaftes** 284.  
**Entfuselung des Alkohols** 283.  
**Enthaarungsbrei** 723.  
**Entkohlensäuerung** 109.  
**Entlader** 37.  
**Entsalzen des Zuckersaftes** 284.  
**Entzündung, Selbst-** 139.  
 — „ von Holzkohlenlagern 273.  
 — Selbstentzündungstemperatur 138.  
**Ersatz für echte Knochenkohle** 284.  
**Esprit de nitre** 241.  
 — sel fumant 393.  
**Essigsaures Blei zum Nachweis v. Schwefelwasserstoff** 495.  
**Ethereal nitric spirit** 240.  
**Ether, Nitric-** 240.  
 — Sweet- 240.  
**Eudiometer** 164.  
 — Röhren 163.  
**Eukairit** 603.  
**Exhaustor** 312.  
**Explosivstoffe** 467.  
**Exsikkator** 585.  
**Extinktor** 345.  
**Extraktion** 481.
- Fahlerze** 726.  
**Fahm chobie** 265.  
**Farbstoffe, Anilin** 253.  
**Färberdistel** 283.  
**Färbung von Diamanten** 268.  
 — „ Luft 158.  
**Fassbrand** 50.  
**Fäulnis** 139.  
**Federerz** 726.  
**Fenian fire** 597.  
**Ferrum Hydrogenio reductum** 101.  
 — reductum 101.  
**Feuer, heiliges — von Baku** 289, 320.  
 — der Diamanten 280.  
**Feuerfester Kitt** 77.  
**Feuerlöschdosen, Bucher'sche** 491.  
**Feuerzeug, Döbereiner'sches** 102, 103.
- Feuerzeug, pneumatisches** 170.  
**Feurige Schwaden** 289.  
**Filter** 126.  
**Filtrat** 126.  
**Filtration** 126.  
**Filtrieren** 126.  
**Filzen von Haaren** 253.  
**Fixe Luft** 332, 350.  
**Fixfeuerzeug** 443.  
**Fleischkohle** 266.  
**Fleurs de borax** 770.  
**Fliegengift** 699.  
**Fliegenstein** 699.  
**Fleurs de borax** 770.  
**Flötzen** 289.  
**Flores sulfuris crudi** 492.  
 — „ depurati 402.  
 — „ loti 492, 482.  
**Fluor, Vorkommen** 386.  
 — Darstellung und Eigenschaften 386.  
 — Verwertung u. Entdeckung 387.  
 — verschiedene Namen 386.  
**Fluorarsen** 709.  
**Fluorbor** 765.  
**Fluorboronsalze** 768.  
**Fluorborsäure** 776, 767.  
**Fluorcalcium** 386.  
**Fluorselen** 616.  
**Fluorverbindungen des Schwefels** 520.  
**Fluorwasserstoffoder-Säure**  
 Darstellung 388.  
 — Eigenschaften 390.  
 — Aetzen von Glas und Porzellan 391, 392.  
 — Verwertung 392.  
 — Entdeckung 392.  
 — verschiedene Namen 388.  
**Flussmittel** 386.  
**Flusssäure** 387, 388.  
**Flussspat** 386.  
 — Säure 388.  
**Formel** 17.  
**Formeln, chemische** 17.  
**Formveränderungen, äusserliche** 3.  
**Fossile Kohle** 260.  
**Fraktionierte Destillation** 428.  
**Fuliggine** 265.  
**Fuligo** 272.  
 — splendens 265.  
**Fünffach Chlorantimon** 735.  
 — Chlorphosphor 171.  
 — Schwefelantimon 753.  
 — Schwefelarsen 723.  
**Fumarolen** 770.  
**Fumaroli** 172.
- Gaga** 288.  
**Gagat** 278.  
**Gagatkohle** 278.  
**Gagites** 278.  
**Galeerenofen** 699

- Galvanische Batterie 35.  
 Galvanisches Element 35.  
 Gandhaka 479.  
 Gas 220.  
 — Absorption durch Kohle 273.  
 — Dialysator 30.  
 — Harmonium 93.  
 — hydrosulfuratum 494.  
 — koërzibles 292.  
 — Kohle 304.  
 — ölbildendes 298.  
 — permanentes 44.  
 — sylvestre 332, 349.  
 — Verflüssigung 153.  
 Gasometer 26.  
 Gasverbrennungsröhre Maug-  
 hamsche 188.  
 Gaswasser 197.  
 Gay-Lussacsche Gesetz 158.  
 Gay-Lussac-Turm 547, 553.  
 Gaz hilarant 206.  
 Gebranntes Elfenbein 267.  
 — Hirschhorn 267.  
 Gekörnte Kohle 267.  
 Gelber Schnee 119  
 Gelbfärben organischer Stoffe  
 253.  
 Gendagum 479.  
 Gesamthärte eines Wassers 119.  
 Gesetz Boyle-Mariotte 158.  
 — Gay-Lussac 158.  
 — der multiplen Proportionen  
 203.  
 — der bestimmten Verbin-  
 dungsverhältnisse 202.  
 Gestein, Schneiden, Schleifen  
 und Bohren 281.  
 Gewicht, spezifisches 22.  
 Ghendagum 479.  
 Gidkoi ammoniae 197.  
 Giftmehl 710.  
 Gillards Platingas 109.  
 Gips, kristallisierter u. wasser-  
 freier 7, 9.  
 — Brei 103.  
 Givotnoi ugol 266.  
 Glans-sot 265.  
 Glanzruss 264.  
 Glas, Aetzen 391, 392  
 — Bohren, Schneiden u. Schlei-  
 fen 281.  
 Glasarsenik 710.  
 Glasmachen 710.  
 Gleichgewicht einer Wage 89.  
 Gleichung, chemische 73, 78.  
 Glover-Turm 548, 553.  
 Golden, sulphuret of antimony  
 754.  
 Goldscheidewasser 256.  
 Goldschwefel 754.  
 Gowgrid 479.  
 Gradierhäuser 58.  
 Grafite 258.  
 Graphit, Vorkommen 259.  
 — Darstellung 262.  
 Graphit, Eigenschaften 271.  
 — Reinigung 271.  
 — Verwertung 282.  
 — Entdeckung 286.  
 — verschiedene Namen 258.  
 — Brody'scher 272.  
 — künstlicher 262  
 Graphites 258.  
 Grauspiessglanzerz 726.  
 Grossherzog von Toscana 280.  
 Grotta canina 341.  
 Grubengas 287, 289.  
 Grüneisenerz 646.  
 Grundstoff, chemischer 7.  
 Guignet's Grün 778.  
 Gundhuk 479.  
 Haare, Bleichen von 135.  
 — Filzen von 253.  
 Haarhygrometer 169.  
 Haematococcus nivalis 119.  
 Halbchlorschwefel 514.  
 Halbkohlenstoffchlorid 476.  
 Halogene 351.  
 — Elemente 350.  
 Halogenwasserstoffsäure 431.  
 Haloid 351.  
 — Salze 351.  
 — Säure 431.  
 Haloide der Schwefeloxysäuren  
 574.  
 Hamd malh el barud 241.  
 Hame kabrit 544.  
 Harmonika, chemische 91.  
 Harnsäure 177.  
 Härte, bleibende — eines  
 Wassers 119.  
 — vorübergehende — eines  
 Wassers 119.  
 — -Grad eines Wassers 119.  
 — -Skala 269.  
 Hartes Wasser 120.  
 Hartgummi 4.  
 Hartshornspirits 197.  
 Hessit 629.  
 Heterogen 10.  
 Hiong-hông 720.  
 Hirschhorn, gebranntes 267.  
 — -Geist 197.  
 — -Oel 268.  
 Hollin 265.  
 Holzkohle, Darstellung 265.  
 — Eigenschaften 273.  
 — Selbstentzünd. von Lagern  
 273.  
 — Reinigen von Wasser 273.  
 — Widerstandsfähigkeit gegen  
 Atmosphärien 274.  
 — Entfärbende Eigensch. 275.  
 — Reduzierende Wirkung auf  
 Metalloxyd 277.  
 — Verwertung 283.  
 — verschiedene Namen 265.  
 Holz'sche Influenzmaschine 59.  
 Homogen 10.  
 Houts-kool 265.  
 Huile de corne de cerf 268.  
 — de vitriole 544.  
 Hundsgrotte bei Neapel 341.  
 Hurtal 721.  
 Hüttenrauch 710.  
 Hwrit rattgift 710.  
 Hydrat der Bromoxyde 450.  
 — der Chloroxyde 431.  
 — „ Jodoxyde 454.  
 — des Stickstofftrioxyds 235.  
 — „ Stickstoffpentoxyds 241.  
 — Wasser 112.  
 Hydrium 69.  
 Hydriumantimonür 731.  
 — -borat 770.  
 — -chlorat 444.  
 — -chloret 448.  
 — -chlorid 439.  
 — -chlorit 439.  
 — -chlorot 434.  
 — -chloroxyd 434.  
 — -chlorür 393.  
 — -fluorür 388.  
 — -hypochlorid 434  
 — -hyposulfid 563.  
 Hydriumjodür 416.  
 — -silicofluorid 800.  
 — -silicür 785.  
 — -sulfat 544.  
 — -sulfür 493.  
 — -perchlorat 448.  
 — -pyrophosphat 686.  
 Hydrobromic acid 410.  
 Hydrobromür 410.  
 Hydrobromsäure 410.  
 Hydrochlorsäure 393.  
 Hydrofluoric acid 388.  
 Hydrogen 69.  
 Hydrogenium 69  
 — sulfuratum 493.  
 Hydrojodic acid 416.  
 Hydrojodinsäure 416.  
 Hydrojodsäure 416.  
 Hydromonothionige Säure 562.  
 Hydrooxygen-Kalklicht 100.  
 Hydrosäure 431.  
 — chlorige 439.  
 — schweflige 537.  
 — unterchlorige 434.  
 — unterschweflige 563.  
 Hydroschweflige Säure 561.  
 Hydroschwefligsaures Natrium  
 562.  
 Hydrosulfuric acid 494.  
 Hydrothionic acid 494.  
 Hydrothionige Säure 510.  
 Hydrothionsäure 493.  
 Hydroxyd 141.  
 Hydroxyl 246.  
 Hydroxylamin 214.  
 Hygrometer 169.  
 Hygroskopisch 148.  
 Hygroskopische Körper 148.  
 Hyperbromic acid 454.



Hyperchlorate 447.  
 Hyperoxyd 125.  
 Hypobromide 451.  
 Hypochloric acid 434.  
 Hypochlorite 436.  
 Hypophosphate 691.  
 Hypophosphite 689.  
 Hyposulfarsenige Säure 720.  
 Hyposulfit 563, 564.  
 Hypothese 37.

Illustrieren 442.  
 Imid 172.  
 Index 17.  
 Indifferente Körper 118.  
 — Oxyde 142.  
 Indigo 65.  
 Indikator Ansell'scher Gas- 319.  
 Indisches Feuer 701.  
 Induktion magnetische 3.  
 Influenzmaschine Holz'sche 59.  
 Intensiv 47.

Jamesonit 726.  
 Japat 278.  
 Jatrochemie 111.  
 Jayet 278.  
 Jet 278.  
 Jett 278.  
 — -lösung 65.  
 — Nachweis von Salpetersäure 251.  
 — Oxydieren von aufgefärbtem 23.  
 Jod Vorkommen 376.  
 — Darstellung oder Gewinnung  
 — aus Seepflanzen 377.  
 — „ Chilisalpeter 380.  
 — „ Jodkalium, Braunstein  
 und Schwefelsäure 381.  
 — Eigenschaften 381.  
 — Sublimirbarkeit 382.  
 — Löslichkeit 383.  
 — Blaufärben von Stärke 384.  
 — Verbindbarkeit mit Metallen 385.  
 — Verwertung 385.  
 — Entdeckung 385.  
 — verschiedene Namen 377.  
 — resublimiertes 382.  
 Jodammonium 469.  
 Jodarsen 708.  
 Jodbisulfid 519.  
 Jodbromid 429.  
 Jodbromür Allgemeines 429.  
 — verschiedene Namen 429.  
 Jodchlorid 427.  
 Jodchlorür Allgemeines 427.  
 Joddioxyd 455.  
 Jode 377.  
 Jodeisen 12.  
 Jodic acid 457.  
 Jodide of sulfur 519.  
 Jodimid 469.  
 Jodina 377.

Jodine 377.  
 Jodio 377.  
 Jodium 377.  
 Jodkaliumstärkekleister Darstellung 60.  
 — Färbung, s. Stärkekleister.  
 Jodkaliumstärkekleister (Nachweis des Ozons) 65.  
 Jodmonobromür 429.  
 Jodmonochlorid 427.  
 Jodnitrür 468.  
 Jodo 377.  
 Jodoxysäuren 454.  
 Jodpentabromür Allgemeines 430.  
 Jodpentoxyd Darstellung 455.  
 — Eigenschaften 456.  
 — Verwertung 457.  
 Jodphosphor 675.  
 Jodsäure Darstellung 457.  
 — Eigenschaften 459.  
 — Verwendung und Entdeckung 460.  
 — verschiedene Namen 457.  
 Jodsäureanhydrid s. Jodpentoxyd 455.  
 Jodschwefel 519.  
 Jodsilicium 796.  
 Jodstickstoff Allgemeines 468.  
 — Bildung und Darstellung 469.  
 — Eigenschaften 470.  
 — Verwertung 472.  
 Jodsubstitutionsprodukte des Ammoniaks s. Jodstickstoff 469.  
 Jodsuperchlorür 428.  
 Jodterchlorid 428.  
 Jodtetrachlorür 429.  
 Jodtetraoxyd Allgemeines 455.  
 — verschiedene Namen 455.  
 Jodtrichlorid 428.  
 Jodtrichlorür Allgemeines 428.  
 — verschiedene Namen 428.  
 Jodum 377.  
 — bromatum 429.  
 — chloratum 427.  
 — resublimatum 382.  
 — trichloratum 428.  
 Jodure de soufre 519.  
 Jodverbindungen des Schwefels im allg 518.  
 Jodwasserstoff od. -säure 416.  
 — Darstellung 416.  
 — aus Jod und Wasserstoff 417.  
 — „ „ „ Phosphor 417.  
 — „ „ „ Schwefelwasserstoff 418.  
 — Copaiuaöl 419.  
 — Eigenschaften 420.  
 — Verflüssigung 420.  
 — Absorption durch Wasser 421.  
 — Wirkung auf Metalle 422.  
 — „ „ Metalloxyde 422.

Jodwasserstoff oder -säure Wirkung auf Metallhydroxyde 423.  
 — Zersetzung durch Erhitzen 423.  
 — Zersetzen d. Sauerstoff 424.  
 — Zers. durch rote rauchende Salpetersäure 424.  
 — Zersetzung durch Chlor 424.  
 — „ „ Brom 424.  
 — Verwertung u. Entdeckung 425.  
 — verschiedene Namen 416.  
 Jodwasserstoffhydrate 421.  
 Jonen 35.  
 Joud 377.  
 Isatin 250.  
 Ismud 726, 751.  
 Isoliert 300.  
 Itacolumit 259.

Kabrit 479.  
 Kakoxen 646.  
 Kali, saures schwefelsaures 11.  
 Kalisalpeter 242.  
 Kalium Verbrennen in Bromdampf 375.  
 — Verbrennen in Stickstofftetroxyd 231.  
 — chloresäures 27.  
 — schwefelsaures 31.  
 — übermangansaures, Fleckenentfernung 32.  
 Kaliummetaarsenit 713.  
 Kaliumorthoarsenit 713.  
 Kaliumtellurit 644.  
 Kaliumtellurtetrabromid 635.  
 Kaliumthiotellurit 644.  
 Kalk carbaminsaurer 339.  
 Kalklicht 100.  
 Kalkwasserstoffgas 77.  
 Kalloe 726.  
 Kälteerzeugung 303.  
 — beim Verdampfen von Schwefeldioxyd 529, 536.  
 Kältemischungen 221.  
 Kammerkristalle 548.  
 Kammersäure 548.  
 Kampfer 283.  
 Kapelle 180.  
 Karal 259.  
 Karburiert 110.  
 Karbothionylchlorür 600.  
 Katalytisch 133.  
 Katalytische Wirkung 133.  
 Kathode 37.  
 Kation 35.  
 Kautschuk 4, 248.  
 — -lösung 41.  
 Kelp 378.  
 Kelpsalz 378.  
 Kermes minerale 753.  
 Kesab souyou 241.  
 Kenkiourt 473.  
 Kienruss s. Russ.

**Kienrussbrennen** 263.  
**Kieselfluorkalium** 803.  
**Kieselfluorsäure** 800.  
**Kieselfluorstrontium** 803.  
**Kieselfluorwasserstoffsäure** 445, 800.  
**Kieselgallerte** 809.  
**Kieselsäureanhydrid** 803.  
**Kieselwasserstoff** 785.  
**Kippscher Apparat** 81.  
**Kitt feuerfester** 77.  
 — aus Schwefel 491.  
**Klassifikation der Elemente** 21.  
**Klomegas** 305.  
**Knallgas** 94, 98.  
 — -verbrennungsröhre 99, 189.  
 — Chlor 393.  
**Knallsilber** 254.  
**Knistersalz** 69.  
**Knochen, Bleichen von** 68.  
 — Zusammensetzung 646.  
 — gebrannte 646.  
**Knochenkohle, Darstell.** 266.  
 — Eigenschaften 274.  
 — Absorption von Salzen aus Lösungen 276.  
 — Entfärbende Eigensch. 275.  
 — Verwertung 284.  
 — verschiedene Namen 267.  
 — Ersatz für echte 284.  
 — Wiederbelebung 284.  
**Knochenteer** 268.  
**Kobaltblüte** 699.  
**Kobaltultramarin** 714.  
**Kochsalz** 9.  
 — geschmolzenes 403.  
**Koërzibel** 292.  
**Koërzibles Gas** 292.  
**Kohärenz** 269.  
**Kohinur** 281.  
**Kohle zu Elektroden für galvanische Elemente** 284.  
 — Absorption von Gasen 273.  
 — animalische 266.  
 — Blut- 266.  
 — Fleisch- 266.  
 — fossile 266.  
 — Gas- 304.  
 — gekörnte 267.  
 — Holz, s. Holzkohle 265.  
 — Knochen- s. Knochenkohle 222.  
 — Meertang- 266.  
 — Retorten- 263.  
 — Rot- 273.  
 — Schwamm- 266.  
 — Schwarz- 273.  
 — Tier- 266.  
 — vegetabilische 266.  
 — Vergasen von 313.  
 — Zucker- 266.  
**Kohlenbisulfid** 590.  
**Kohlenchlorid** 477.  
**Kohlenchlorür** 476.

**Kohlendioxyd s. Kohlensäureanhydrid** 331.  
**Kohlengas** 322.  
**Kohlenmonosulfid** 590.  
**Kohlenmonoxyd s. Kohlenoxyd** 322.  
**Kohlenoxychlorid** 478.  
 — Vorkommen 322.  
**Kohlenoxyd Darstellung** 322.  
 — aus Ameisensäure u. Schwefelsäure 322.  
 — aus Kohlensäureanhydrid 323.  
 — aus Oxalsäure u. Schwefelsäure 324.  
 — aus Ferrocyankalium und Schwefelsäure 324.  
 — aus kohlenurem Kalk u. Kohle bei Feuerungen 324, 325.  
 — Eigenschaften 326.  
 — Verflüssigung 326.  
 — Absorption durch Kupferchlorür 327.  
 — Brennbarkeit 328.  
 — Reduzierende Wirkung auf Metalloxyde 329.  
 — Verwertung 330.  
 — Entdeckung 331.  
 — verschiedene Namen 322.  
 — Nachweis 327.  
**Kohlenoxysulfid** 601.  
**Kohlensäure** 382, 337.  
**Kohlensäureanhydrid Vorkommen** 331.  
 — Bildung und Darstellung 332.  
 — aus Kohlenstoff und Sauerstoff 333.  
 — bei der Atmung 334.  
 — bei der Gährung 334.  
 — aus Metalloxyden 335.  
 — aus kohlenurem Salzen 337.  
 — Eigenschaften 337.  
 — Verflüssigung 338, 341.  
 — schwerer als Luft 339.  
 — als fester Körper 344.  
 — Brennbarkeit 345.  
 — untauglich zur Atmung 346.  
 — Zersetzung durch Kalium 346.  
 — Zersetzung durch Natrium 346.  
 — Zersetzung durch Magnesium 346.  
 — Zersetzung durch Wasserstoff 348.  
 — Zersetzung durch grüne Pflanzen 42.  
 — Absorption durch Alkalihydrate 348.  
 — Verwertung 349.  
 — Entdeckung 349.  
 — verschiedene Namen 331.  
 — -Entwickler 323.  
 — Gehalt der Luft 334.

**Kohlensäureanhydrid, analytische Bestimmung** 165.  
 — Versand 343.  
**Kohlensäuregas** 332.  
**Kohlensesquichlorid** 477.  
**Kohlenstoff Vorkommen** 331.  
 — als Diamant 259.  
 — „ Graphit 262.  
 — „ amorph. Kohlenstoff 263.  
 — von Russ 263.  
 — „ Holzkohle 265.  
 — „ Knochenkohle 266.  
 — Eigenschaften 268.  
 — Auflösung 261.  
 — des Diamanten 268.  
 — „ Graphits 271.  
 — „ amorphen Kohlenstoffs 272.  
 — des Russ 272.  
 — der Holzkohle 273.  
 — der Knochenkohle 274.  
 — des Torf 278.  
 — der Braunkohle 278.  
 — „ Steinkohle 278.  
 — des Anthracit 279.  
 — Verwertung 280.  
 — des Diamanten 280.  
 — „ Graphit 282.  
 — „ amorphen Kohlenstoffs 272.  
 — des Russ 283.  
 — der Holzkohle 283.  
 — „ Knochenkohle 284.  
 — des Koks 184.  
 — „ Torf 285.  
 — der Braunkohle 285.  
 — „ Steinkohle 285.  
 — „ Anthracit 285.  
 — Entdeckung 286.  
 — verschiedene Namen 258.  
 — amorpher s. Kohlenstoff 263.  
 — chemische Verbindung. 287.  
 — chem. Verbindung. mit Halogenen 476.  
 — chem. Verbindungen mit Sauerstoff 321.  
 — chem. Verb. mit Stickstoff 350.  
 — chem. Verb. mit Wasserstoff 288.  
 — metallischer 271.  
**Kohlenstoffacisuperchlorid** 473.  
 — -bisulfid 590.  
 — -chlorid 476.  
 — -chlorür 476.  
 — disulfid 590.  
 — -monosulfid 589.  
 — -semichlorid 476.  
 — -sesquichlorid 477.  
 — -superchlorid 477.  
 — „ kohlenures 478.  
 — sulfid 590.  
 — -sulfür 589.  
 — -supsulfid 590.



**Kohlensulfid** 590.  
 — -sulfür 590.  
**Kohlenwasserstoff**, schwerer 298.  
**Koks** 268.  
 — Verwertung 284.  
**Kol** 265.  
**Kolophonium** 263.  
**Kolsvafla** 591.  
**Kondensationswasser** 115.  
**Kondensieren** 44, 113.  
**Kondensierte Phosphorsäuren** 687.  
**Königswasser**, Eigensch. 256.  
 — Auflösende Wirkung 256.  
**Königswater** 256.  
**Konstant** 399.  
**Konstitutionswasser** 118.  
**Kontakt** 133.  
**Kontaktelektricität** 35.  
**Kontaktwirkung** 133.  
**Körper**, einfache 7, 9.  
 — Einwirkung starrer auf chem. Verbindungen 229.  
 — indifferente 118.  
 — zusammengesetzte 7.  
**Körperwärme** 139.  
**Krankenzimmer**, Ausräuchern von 368.  
**Kreosot** 285.  
**Krep kaia vodka** 253.  
**Kristallwasser** 112, 118.  
**Kritische Temperatur** 154.  
**Kroyla** 265.  
**Kryolit** 386.  
**Kühlhülse** 361.  
**Kupferantimonglanz** 726.  
**Kupferchlorür Darstellung** 328.  
 — -Ammoniaklösung 307.  
**Kupferdrehspläne Reinigen** 146.  
  
**Lachgas** 206, 209.  
**Lacke schwarze** 283.  
**Lackmuspapier** 126.  
**Laming'sche Masse** 314.  
**Lamp black** 272.  
**Landolf'sches Aetzmittel** 427.  
**Landolph'sche Aetzpasta** 735.  
**Langanum** 726.  
**Lapiz plomo** 258.  
**Lebensluft** 43.  
**Legierung** 402.  
**Leinwand**, Rasenbleiche 66.  
**Leitendmachen v. Matrizen** 282.  
**Lerbachit** 603.  
**Leuchten des Phosphors** 650.  
**Leuchtgas** 309.  
 — Darstellung 310, 315.  
 — „ im Grossen 312.  
 — Eigenschaften 317.  
 — Zusammensetzung 317.  
 — Explosion im Gemisch von Luft 318.  
 — Diffusion durch poröse Wände 319.

**Leuchtgas**, Verwertung 320.  
 — Entdeckung 320.  
**Leuchtstein**, Brononischer 646.  
**Leucon** 811.  
**Leukogen** 535.  
**Leydener Flasche** 96.  
**Licht**, Drummond'sches 100, 106.  
 — Sideral 106.  
**Lignit** 278.  
**Liparit** 386.  
**Liqueur de Lampadius** 591.  
**Liquor ammonii caustici** 197.  
 — chlori 368.  
 — hollandicus 303.  
 — stibii muriatici 785.  
 — superjodureti arsenici 709.  
**Lithantrax** 258.  
**Lorenzen Verkohlungssofen** 267.  
**Lösung zu Seifenblasen** 86.  
**Lötkolben**, Wasserstoff 108.  
**Luft**, s. Atmosphäre 157.  
 — dephlogistisierte 46.  
 — fixe 332, 350.  
 — -säure 332.  
 — Thermometer 159.  
**Luftpumpe** 38.  
**Lupus metallorum** 751.  
**Lustgas** 206.  
  
**Magnesiumband** 74.  
**Magnetische Induktion** 3.  
**Mallet'sche Methode der Sauerstoffgewinnung aus Luft** 38.  
**Manganchlorid** 327.  
 — -dichlorid 327.  
 — -hexachlorid 327.  
 — -oxydulhydrat 145.  
 — -superchlorid 352.  
 — -superoxyd 150.  
 — -tetrachlorid 352.  
**Manometer** 38.  
**Mansil** 720.  
**Margis'sche Methode der Sauerstoffgewinnung aus Luft** 38.  
**Matrizen**, Leitendmachen der 282.  
**Maugham'sche Verbrennungsröhre** 189.  
 — Knallgas 99.  
**Maulabkar** 241.  
**Maulkibrit** 544.  
**Maximum** 116.  
**Mechanische Mischung** 9.  
**Meertangkohle** 266.  
**Meerwasser**, Eigenschaften 122.  
**Mehlschwefel** 479.  
**Melenit** 254.  
**Melonit** 629.  
**Membrane** 38.  
**Messing**, Verbrennen im Chlor 363.  
**Metaantimonsäure** 747.  
**Metaarsensäure** 718.  
**Metaborsäure** 773, 770.  
**Metakieselsäure** 809.

**Metasulfarsenigsäures Kali** 722.  
**Metathioarsenigsäures Kalium** 722.  
**Metallborfluoride** 768.  
**Metalle** 21.  
 — Aetzen und Beitzen 253.  
 — Auflösen 2, 256.  
 — Polieren 283.  
 — Schmelzen 52.  
 — Verbrennen im Chlor 362.  
 — „ „ Sauerst. 47.  
**Metallischer Kohlenstoff** 271.  
**Metalloide** 21.  
 — flüssiges 371.  
**Metalloxyde** 85.  
**Metallum problematum** 629.  
**Metallurgie** 51.  
**Metaphosphate** 687.  
**Metaphosphorsäure** 283, 145, 687.  
**Meteorsteine** 646.  
 — phosphorhaltige 646.  
**Methan**, Vorkommen 288.  
 — Gewinnung und Darstellung 289.  
 — aus sumpfigem Boden 290.  
 — aus essigsäurem Natrium und Baryumhydroxyd 290.  
 — aus Schwefelstoff u. Schwefelwasserstoff 291.  
 — Eigenschaften 291.  
 — Verflüssigung 292.  
 — leichter als Luft 292.  
 — Brennbarkeit 293.  
 — „ im Gemisch mit Chlor 295.  
 — Explosion im Gemisch mit Luft oder Sauerstoff 295.  
 — Verwertung u. Entdeckung 298.  
 — verschiedene Namen 289.  
**Methode** 24.  
**Methylwasserstoff** 289.  
**Mimetesit** 699.  
**Monochlorschwefelsäure** 576.  
**Monomethylarsenchlorid** 706.  
**Monophenyl** 706.  
**Mine de plomb noire** 258.  
**Mineral** 121.  
**Mineralwasser** 121.  
**Mirbanöl** 252.  
**Mischiakovistaia kilosta** 710.  
**Mischung**, mechanische 9.  
**Modifikation allotrope** 56.  
**Molekul** 14.  
**Molekulargewicht** 15.  
**Monoborylpyroschwefelsäure** 777.  
**Monojodamid** 469.  
**Monojodamin** 469.  
**Mononitrosulfat** 585.  
**Monothionige Säure** 561.  
**Monoxyd** 202.  
**Montanit** 629.  
**Morgenröte** 158.

Multiple Proportionen 202.  
 Muriatic acid 393.  
 Muride 369.  
 Murigène 351.  
 Mutterlauge 370.  
 — -salz 371.

Näpfchenkobalt 699.  
 Naphtalingelb 253.  
 — rot 253.  
 Natrium 50, 72.  
 — Verbrennen in Chlor 362.  
 — „ „ Sauerstoff 50.  
 — salpetersaures 241.  
 Natriumhydrat 72.  
 Natriumhydroxyd 72.  
 — selenoantimoniat 756.  
 Natriumsulfhydrat 500.  
 Natriumsulfid 500.  
 Natriumsulfuret 500.  
 Natroborocalcit 757.  
 Natronkalk, Darstellung 323.  
 Natronsalpeter 241.  
 Neapelgelb 747.  
 Neutralisation von Schwefelsäure 126.  
 Neutralisieren 125.  
 Nichadir rouhou 197.  
 Nickelantimonglanz 726.  
 Nitrate 247, 151.  
 Nitric acid 241.  
 — ether 240.  
 Nitrieren von Baumwolle 252.  
 Nitrite 236  
 Nitrobenzol 252.  
 Nitrogen 144.  
 — dioxyd 210, 225.  
 — oxür 206.  
 — pentoxyd 234.  
 — tetroxyd 225.  
 — trioxyd 224.  
 Nitroglycerin 254.  
 Nitrojodsäure 455.  
 Nitromuriatic acid 256.  
 Nitronaphtalin 253.  
 Nitrose Säure 547.  
 Nitrosubstitutionsprodukte 253.  
 Nitrosulfonchlorür 586.  
 Nitrosulfonsäure 229, 585.  
 Nitrosulfonsäuren 584.  
 Nitrosulfonsäureanhydrid 584.  
 Nitrosulfosäureanhydrid 584.  
 Nitrosylbromür 475.  
 Nitrosylchlorid 473.  
 Nitrosylchlorür 473.  
 Nitrosyldibromür 475.  
 Nitrosyldichlorür 473.  
 Nitrosylmonobromür 475.  
 Nitrosylschwefelsäure 229, 585.  
 Nitrosylschwefelsäureanhydrid 584.  
 Nitrosyltribromür 475.  
 Nitrous acid 255.  
 Nitroxydchlorid 473.  
 Nitroxylchlorür 474.

Nitroyl 474.  
 Nitroylchlorür 474.  
 Nitryl 247.  
 Nitrylchlorür, Bildung 474.  
 — Eigenschaften 474.  
 Noir de fumée 272.  
 Nomenclatur 17.  
 Nordhäuser Vitriolöl 65, 570, 571.  
 Normal 420.  
 Normal-Element 15.  
 — -Luftdruck 420.  
 Odon Keumonon 265.  
 Oelbildendes Gas 298, 299.  
 Oel der holländischen Chemiker 303.  
 Oidium Tuckeri (Pilz, der die Traubenkrankheit bedingt) 492.  
 Oil of hartshorn 268.  
 Oil of vitriol 570.  
 Oleo de vitriolo 544.  
 Oleum animale foetidum 268.  
 — sulfuris 544.  
 — vitrioli (angleum) 544.  
 — vitrioli fumans 570.  
 Oley koperwasowy 544.  
 Olio di Vitriolo 544.  
 Onofrit 603.  
 Operation 6, 102.  
 Operment 721.  
 Organische Stoffe, Gelbfärben 250.  
 — Selbstentzünden 251.  
 Organismen 112.  
 Orlow 280.  
 Oropimente 721.  
 Orpimento 721.  
 Orpin 721.  
 Orthoarsensäure im allgemeinen 716.  
 — Darstellung 716.  
 — Versch. Bezeichnung 716.  
 — Eigenschaften 716.  
 — Verwertung u. Entdeckung 718.  
 Orthoborsäure 770.  
 — verschiedene Namen 770.  
 Orthokieselsäure 808.  
 Orthothioarsenigsäures Kalium 722.  
 Osteolith 646.  
 Oxydation im allgemeinen 137.  
 — langsame 137.  
 Oxydationsmittel 67, 140.  
 Oxyde 140.  
 — Eigenschaften 141.  
 — basische 141.  
 — Brom- 450.  
 — Chlor- 431.  
 — Hyper- 125.  
 — indifferente 142.  
 — Jod- 454.  
 — Kohlenstoff- 321.

Oxyde nitreux 206  
 — saure 141, 430.  
 — Stickstoff- 202.  
 — Super- 125.  
 — Wasserstoff- 111.  
 Oxydierte Salzsäure 351.  
 Oxydieren oder Rosten der Metalle 139.  
 Oxygen, s. Sauerstoff 23, 35.  
 Oxygenierte Salzsäure 351, 369.  
 Oxymuriatic water 368.  
 Oxynitropyroschwefelsäure 588.  
 Oxynitrosulfonsäureanhydrid  
 Oxypikrinsäure 279.  
 Oxysäuren 431.  
 Ozon 56.  
 — Vorkommen 57.  
 — Darstellung 58.  
 — auf elektrischem Weg 58.  
 — „ chemischem „ 60.  
 — aus Atmosphärsauerstoff 62.  
 — Eigenschaften 63.  
 — Verflüssigung 63.  
 — Verbindbarkeit mit andern Elementen 64.  
 — Zerstörende oder bleichende Wirkung 65.  
 — Zerstörung durch Erhitzen 66.  
 — Verwertung 67.  
 — Entdeckung 68.  
 — Reagens auf 65.  
 Ozonisationsröhre 59.  
 Ozonträger 58.  
 Ozonvergiftung 63.  
 Pannetiers Grün 773.  
 Papiertrommel 470.  
 Paracyan 350.  
 Paracymol 419.  
 Paraffin 285.  
 Paraphosphorsäure 686.  
 Pechkohle 278.  
 Pechtorf 278.  
 Pentathionsäure 568.  
 Perbromic acid 454.  
 Perchlorate 449.  
 Perchloräthan 477.  
 Perchloric acid 448.  
 Perchlorsäure 448.  
 Perchlorvinylchlorür 476.  
 Perhydroxylschwefelsäure 554.  
 Perjodate 460.  
 Perjodsäure 460.  
 Permanent 44.  
 Permanentes Gas 44.  
 Pe-Szan 699.  
 Petroleum 9.  
 Petzit 629.  
 Pettenkofer'scher Apparat 160.  
 Pflanzenkohle 265.  
 Pflanzenkohlen 266.  
 Pharmakolith 699.  
 Phlogiston 46, 286.  
 Phlogistische Theorie 46, 55.

Phönikisches Feuer 597.  
 Phonophon 607.  
 Phosgengas, s. Kohlenoxychlorid 478.  
 Phospham 698.  
 Phosphaminsäure 698.  
 Phosphate 685.  
 Phosphin 660.  
 Phosphite 688.  
 Phosphoniumbromid 667.  
 Phosphoniumbromür 667.  
 Phosphoniumchlorid 666.  
 Phosphoniumjodid 667.  
 Phosphoniumverbindungen 666.  
 Phosphor 645.  
 — Vorkommen im allgemeinen 645.  
 — Arbeiten mit 646 Anm. 19.  
 — Darstellung 646.  
 — Reinigung des 648.  
 — Eigenschaften d. Phosphors im allgem. 650.  
 — allotropische Modifikation 650.  
 — Eigenschaften des weissen oder gewöhnl. Phosph. 650.  
 — Verdampfen des 651.  
 — Leuchten beim Dest.- und Wasserdampf 650.  
 — Leuchten beim Dest.-Dampf 652.  
 — langsame Verbrennung 652.  
 — Selbstentzündung i. feinver. Zustand 653.  
 — Selbstentzündung bei der Berührung mit poröser Substanz 653.  
 — Entzündung und Verbrennung unter Wasser und Sauerstoff 653.  
 — Zersetzung durch schwefelsaures Kupfer 653.  
 — Uebergang i. d. rote amorphe Mod. 654.  
 — Eigenschaften des roten, amorphen P. 655.  
 — Darstellung des roten P. im Grossen 655.  
 — Eigenschaften des krystallisierten met. P. 656.  
 — Verwertung 657.  
 — Entdeckung 658.  
 — Verbindungen mit Wasserstoff 659, 666.  
 — mit den Halogenen 669.  
 — mit Sauerstoff und Wasserstoff 680.  
 — mit Sauerstoff u. Halogenen 691.  
 — mit Schwefel 694, 695.  
 — mit Selen 697.  
 — mit Stickstoff 697.  
 — mit Sauerstoff 677.  
 — granulierter 649.  
 Phosphorarsen 725.

Phosphorbrandwunden 48.  
 — Heilung derselben 646.  
 Phosphorbromür 673.  
 Phosphorcalcium 660, 662.  
 Phosphorchlorür 669.  
 Phosphordihydriir 663.  
 Phosphordijodür 665.  
 Phosphoreszenz 650.  
 Phosphorhaloide 669.  
 Phosphorige Säure 688.  
 Phosphorit 646.  
 Phosphorjodid 675.  
 Phosphormolybdänsaures Ammonium 684.  
 Phosphoroxybromchlorid 693.  
 Phosphoroxybromid 693.  
 Phosphoroxychlorid 692.  
 Phosphoroxychloride 691.  
 Phosphoroxyttribromid 693.  
 Phosphoroxyttrichlorid 692.  
 Phosphorpentachlorid 364, 671.  
 Phosphorpentafluorid 676.  
 Phosphorpentajodid 675.  
 Phosphorpentasulfid 695.  
 Phosphorpentchlorid 287.  
 Phosphorpentoxyd 232, 679.  
 Phosphorpulver 649.  
 Phosphorsäure, gewöhnliche od. Ortho-, Vork. in der Natur 682.  
 — Darstellung 682.  
 — Eigensch. und Reakt. 684.  
 — Spez. Gew. und Gehalt 684.  
 — Verd. Phosphorlösung 684.  
 Phosphorsäure, Meta- 232.  
 Phosphorsäureanhydrid 679.  
 Phosphorsäurehaltiges Düngemittel 284.  
 Phosphorsäuretriämid 698.  
 Phosphoresquisulfid 695.  
 Phosphorstangen 649.  
 Phosphorsulfobromchlorid 697.  
 Phosphorsulfobromid 697.  
 Phosphorsulfochlorid 696.  
 Phosphorsuperchlorid 671.  
 Phosphorsuperjodid 675.  
 Phosphortetrasulfid 695.  
 Phosphortribromid 673.  
 Phosphortribromür 673.  
 Phosphortrichlorid, Darst. 287, 669. Eigensch. 670.  
 Phosphortrichlordibromid 677.  
 Phosphortrichlorür 669.  
 Phosphortrifluorid 676.  
 Phosphortrihydriir 660.  
 Phosphortrijodid 675.  
 Phosphortrijodür 675.  
 Phosphortrioxyd 678.  
 Phosphortrisulfid 695.  
 Phosphorus lapideus 646.  
 — Eigenschaften 670.  
 Phosphorwasserstoff, gasförmig, Darstell. 659, 660, 661.  
 — Eigenschaft 662, 663.  
 Phosphorwasserstoff, flüssiger 663, 664.

Phosphorwasserstoff, fester od. starrer 665.  
 Phosphoryltribromür 693.  
 Phosphoryltrichlorid 692.  
 Photophon (Lichtsprecher) von Bell 607.  
 Phtore 386.  
 Physikalische Veränderungen 3.  
 Pi-Choang 721.  
 Pikrinsäure 253.  
 Piombaggine 258.  
 Pistole elektrische 95.  
 Plagionit 726.  
 Plastischer -Schwefel 488.  
 Platin, Auflösen 248.  
 — Sauerstoffdichtung 103.  
 — Wasserstoffentzündung 102.  
 Platinchlorid 81.  
 Platiniertes Asbest 190.  
 Platingas 109.  
 Platinglühllicht 110.  
 Platinschwamm 86.  
 Plomb noire, minede- 258.  
 Plombagine 258.  
 Plumbago 258.  
 Plumbum nigrum 258.  
 Pneumatisch 25.  
 Pneumatisches Feuerzeug 170.  
 Pneumat. Wanne 25.  
 — „ Erfinder 54.  
 Po-cau-tchouan 265.  
 Poibogula 265.  
 Pole 35.  
 Polieren von Metall 283.  
 — „ Schiesspulver 282.  
 Polyhydrate 247.  
 Polykieselsäuren 810.  
 Poren 40.  
 Porzellan- Aetzen von 390.  
 Pottloh 258.  
 Proportionen Gesetz der multiplen 203.  
 Proteinstoffe 480.  
 Protococcus haematococcus 119.  
 Protosulfure d'antimoine 751.  
 Protoxyde d'azote 206.  
 Protuberanzen 70.  
 Prozesse chemische 5.  
 Pulvis Carthusianorum 753.  
 Pyrmont Dunsthöhle 341.  
 Pyroantimonsäure 747.  
 — -saures Kalium neutrales 46.  
 — „ „ sauer 46.  
 — „ Natrium, sauer 248.  
 Pyroarsensäure 717.  
 Pyroborsäure 770, 774.  
 Pyromorphit 646.  
 Pyrophore 140.  
 Pyrophosphate 686.  
 Pyrophosphorsäure 685.  
 — -chlorid 692.  
 Pyrophosphorsulfobromid 697.  
 Pyroschwefelsäure 569.  
 Pyroschwefelsäurechlorid 581.

Pyrosulfate 570.  
 Pyrosulfurylchlorid 581.  
 Quadrivalente Elemente 16.  
 Qualitativ 18  
 Quantitativ 18  
 Quartation 253.  
 Quaternäre Verbindungen 4.  
 Quecksilber festes 345.  
 — Gefrieren von 206  
 Quecksilberoxyd 25.  
 — gefälltes 432.  
 Queen's Metall 730.  
 Quellwasser, Eigenschaften 120.  
 Radikal 246.  
 Ragh abiad 710.  
 Raheg asseffar 720.  
 Ranzigwerden 139.  
 Rasenbleiche 66.  
 Rauchender Salzgeist 409.  
 Rauschgelb 721.  
 Rauschrot 720.  
 Reagens 65.  
 Realgar 720  
 Réaumur'sche Legierung 729.  
 Red orpiment 720.  
 Reduktion 143.  
 Reduktion von Eisen 285.  
 Reduktionsmittel in der Metallurgie 283.  
 Reduziertes Eisen 101.  
 Regeneration 284.  
 Regent 280.  
 Regenwasser, Eigensch. 119.  
 Regulus antimonii 726.  
 — „ stellati 728.  
 — arsenici 699.  
 Reinigen des Graphit 271.  
 — „ Trinkwassers 283.  
 — „ Wassers mittels Holzkohle 273.  
 Rejalgar 720.  
 Retorte 28.  
 Retortenkohle 263.  
 — Verwertung 284.  
 Risigallo 720.  
 Roet 265.  
 Roharsenikmehl 710.  
 Roh el nasciader 197.  
 Rohschwefel 481.  
 Rossassie 258.  
 Rossschwefel 492.  
 Rosten 51.  
 Rosten oder Oxydieren der Metalle 189.  
 Roter Schnee 119.  
 Rotfärben von Steinen 258.  
 Rotglas 720.  
 Rotgültigerz dunkles 726.  
 Rotkohle 273.  
 Rotrauschgelb 720.  
 Rotspiessglanzerz 726, 735.  
 Rottekrudt 710.  
 Rottenkruid 710.

Rückflusskühler 412.  
 Rubinschwefel 720.  
 Ruhazim 544  
 Russ, Gewinnung 263.  
 — Brennen 263.  
 — Eigenschaften 272.  
 — Verwertung 283.  
 — Entdeckung 286.  
 — verschiedene Namen 272.  
 — Glanz- 264.  
 — „ verschiedene Namen 264.  
 Russgrau 283.  
 Sal sedativum Hombergii 772, 770.  
 Sal gemmae 69.  
 Salmiak 179.  
 Salmiakgeist s. Ammoniak wässriges 197  
 — als Hausmittel 194.  
 Salmiakspiritus 197.  
 Salpeter 241.  
 Salpeterätherweingeist 240.  
 Salpetergeist, saurer 241.  
 Salpeterluft 154  
 Salpetersalzsäure 256.  
 Salpetersäure, Vorkommen 241.  
 — Bildung 241.  
 — Darstellung 242.  
 — aus Salpeter und Schwefelsäure 244.  
 — Eigenschaften 245.  
 — Aufbewahrung 247.  
 — Zersetzung 248.  
 — Reduktion durch Metalle 249.  
 — Wirkung auf organ. Körper 250.  
 — Verwertung 253.  
 — Entdeckung 254.  
 — verschied. Namen 241, 253.  
 — Mischung mit Chlorwasserstoffsäure s. Königswasser 256, 228.  
 — Nachweis durch Indigofarbstoffe 251.  
 — Nachweis durch Eisenoxyd 213.  
 — konzentrierte 247.  
 — rauchende 255.  
 — „ versch. Namen 255.  
 — reine 253.  
 — rohe 253.  
 — rote 255.  
 — „ verschied. Namen 255.  
 — Unter- s. Stickstofftetroxyd 224.  
 Salpetersäureanhydrid s. Stickstoffpentoxyd 203, 232.  
 Salpetersäurehydrat s. Salpetersäure 246.  
 Salpetersaures Ammonium 172.  
 — Blei zum Nachweis von Schwefelwasserstoff 495.

Salpetersaures Natrium 241.  
 — Salze Reduktion 233.  
 — Silber 232.  
 Salpetersäure, unvollkommene 225.  
 Salpetrige Salpetersäure 225.  
 Salpetrige Säure 235.  
 — „ Vorkomm. 235.  
 — „ Darstell. 236.  
 — „ aus Stickstofftrioxyd 237.  
 — Säure aus salpetersauren Salzen mittels nascentem Wasserstoff 238.  
 — Säure aus salpetersauren Salzen mittels Metallen 238.  
 Salpetrigsäure an salpetersaur. Salzen mittels Glühhitze 238.  
 — Eigenschaften 239.  
 — Verwertung 240.  
 — Entdeckung 240.  
 Salpetrige Säure, blaue 255.  
 Salpetrigsäureanhydrid s. Stickstofftrioxyd 220.  
 Salpetrigsäure Aethylester 240.  
 Salpetrigsaures Ammonium 172.  
 Salpetrigsaure Salze 236.  
 — Darstellung 237, 238.  
 Salze, chlorigsaure s. chlorig. Salze 440.  
 — chlorsaure s. chlors. Salze 446.  
 Salzgeist, saurer 393.  
 — rauchender 409.  
 Salzsäure, s. Chlorwasserstoffsäure 393.  
 — dephlogistisierte 369, 351.  
 — oxydierte 351.  
 — oxygenierte 369, 351.  
 — überoxydierte 444.  
 Salzwasser 121.  
 Sandkapelle 180.  
 Sandkohle 279.  
 Sassolin 770.  
 Sauerkalk 535.  
 Säuerlinge 121.  
 Sauerstoff, Vorkommen 23.  
 — Darstellung 24.  
 — aus Quecksilberoxyd 25.  
 — „ chlorsaurem Kalium 27.  
 — „ dopp. chroms. Kal. 30.  
 — „ Wasserstoffsuperox. 31.  
 — nach der elektrolyt. Methode 34.  
 — aus atmosph. Luft 37.  
 — nach der Methode Fessié du Motay 58.  
 — aus Kohlensäureanhydrid 42.  
 — Eigenschaften 42.  
 — Verflüssigung 44  
 — Brennbarkeit 46.  
 — Entzünden glimmenden Holzes 47.  
 — Verbrennen von Eisen 47.



**Sauerstoff** von Phosphor 48.  
 — von Schwefel 49.  
 — Schmelzen von Metallen 52.  
 — Verbindbarkeit mit andern Elementen 50.  
 — Verwertung 51.  
 — Entdeckung 54.  
 — aktiver s. Ozon 56, 23.  
 — Atmosphär- 23.  
 — gewöhnlicher 23.  
 — Säuren 141, 431.  
 Säure 70, 431.  
 — Basizität einer 460.  
 Säureanhydride 141.  
 Saure Oxyde 141, 431.  
 Saurer Salzgeist 393.  
 Sauvira 726.  
 Scheidetrichter 427.  
 Scheidewasser 241, 253.  
 Schematisch 151.  
 Scherbenkobalt 699.  
 Schiessbaumwolle 254.  
 Schiesspulver, Polieren von 282.  
 Schlagende Wetter 289.  
 Schleifen von Glas, Edelsteinen und Gestein 281.  
 Schlippe'sches Salz 754, 755.  
 Schmelztiegel 282.  
 Schmerkohle 285.  
 Schnee, gelber und roter 119.  
 Schneewasser, Eigensch. 119.  
 Schneiden von Glas, Edelsteinen und Gestein 281.  
 Schriftez (Weisstellur oder Sylvanit) 629.  
 Schrotmetall 701.  
 Schwaden feurige 289.  
 Schwammkohle 266.  
 Schwarze Lacke 283.  
 Schwärzen von Eisengegenständen 282.  
 Schwarzer Bernstein 278.  
 Schwarzfärben von Seide 253.  
 Schwarzkohlen 273.  
 Schwarzkunst 1.  
 Schwarzwachs 283.  
**Schwefel** Vorkommen 479.  
 — Gewinnung 480.  
 — Reinigung (Raffinieren) 481.  
 — Apparate zur Raffinierung im Grossen 482.  
 — Apparate zur Raffinierung im Kleinen 483.  
 — Eigenschaften im allg. 484.  
 — „ des oktaedrischen, rhombischen od. gewöhnlichen 485.  
 — Eigenschaften des monoklinen oder prismatischen 486.  
 — Eigenschaften des amorphen Schwefels 487.  
 — Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff 488.

**Schwefel**, Umwandlung des gewöhnlichen in plastischen Schwefel 489.  
 — Verhalten des Schwefels zu Metallen 489.  
 — Verhalten des Schwefels zu Metalloxyden und Metallhydroxyden 490.  
 — Verwertung des Schwefels 491.  
 — Entdeckung des Schwefels 492.  
 — verschiedene Namen 492.  
 — Verbindungen mit Wasserstoff 493.  
 — Verbindungen mit Halogenen 513.  
 — Verbindungen mit Sauerstoff 520.  
 — Verbindungen mit Stickstoff 582.  
 — mit Kohlenstoff 589.  
 Schwefel, grauer 492.  
 — sublimierter 492.  
 Schwefelacisuperchlorür 574.  
 Schwefelalkohol 590.  
 Schwefelammonium 500.  
 Schwefelantimon 751.  
 Schwefelarsen rotes 720.  
 Schwefelbisacisuperchlorid 577.  
 Schwefelblumen 482, 492.  
 Schwefelbor 778.  
 Schwefelbromid 517.  
 Schwefelbromür 517.  
 Schwefelchlorid 514.  
 Schwefelchlorür 514.  
 Schwefeldichlorid 515.  
 Schwefeldichlorür 516.  
 Schwefeldioxyd, Bildung und Darstellung 522.  
 — Eigenschaften im allg. 526, 530.  
 — Verflüssigung 526, 529.  
 — Wirkung auf Tier und Pflanze 527.  
 — Löslichkeit in Wasser und Alkohol 527, 532.  
 — Reduzierende Eigenschaften 527, 528.  
 — Absorption durch poröse Kohle 533.  
 — Bleichende Wirkung 533.  
 — Reaktion auf Bleihyperoxyd 534.  
 — Verwertung im allg. 535.  
 — als Desinfectionsmittel 535.  
 — zur Kälteerzeugung 536.  
 — Entdeckung 536.  
 — Verschiedene Namen 522, 535.  
 — (ältere) 536.  
 Schwefeleisen 10.  
 Schwefelgeist flüchtiger 522.  
 Schwefelgeruch 63.  
 Schwefelhaloide im allg. 513.

Schwefelheptoxyd 561.  
 Schwefelhexajodid 520.  
 Schwefelhexaoxyd 541.  
 Schwefelhydrosäure 544.  
 Schwefelkohlenstoff Darstellung im allgem. 590.  
 — verschiedene Namen 590.  
 — Verhalten gegen Kautschuk 591.  
 — Reinigung des rohen Schwefelkohlenst. 592.  
 — Eigenschaften im allg. 592.  
 — Wirkung auf Tiere (Reblaus) und Menschen 593.  
 — Entzündung 594.  
 — Verdunstung 594.  
 — Brennbarkeit 595.  
 — Verwertung im allgem. 596.  
 — Extraction fester Öle 596.  
 — „ von Schwefel aus Erzen 596.  
 — Vertilgung der Reblaus 596.  
 — Füllung für Brandgeschosse 597.  
 — Speisung der Dampfkessel 597.  
 — Erzeugung von Licht 597.  
 — Entdeckung 598.  
 Schwefelleberluft 493.  
 Schwefelmilch 492.  
 Schwefelmonochlorid im allgemeinen 514.  
 — Bildung 514.  
 — Eigenschaften 514.  
 — verschiedene Namen 514.  
 — Verwertung 515.  
 Schwefelmonojodid 519.  
 Schwefelnatrium 500.  
 Schwefelniederschlag 492.  
 Schwefeloxydsalzsäure 514.  
 Schwefeloxytetrachlorür 579.  
 Schwefelquinqacisuperchlorid 581.  
 Schwefelregen 119.  
 Schwefelsalzsäure 514.  
 Schwefelsaures Ammonium 172.  
 — Eisenoxydul 3.  
 Schwefelsäure 544.  
 — Vorkommen im allgem. 544.  
 — verschiedene Namen 544.  
 — Bildung und Darstellung im allgem. 545.  
 — (Anm. 18). Darstellung im Grossen 546.  
 — Darstellung im Kleinen 549.  
 — Gesamtproduktion 549.  
 — Concentration 549.  
 — Eigenschaften im allg. 554.  
 — Gehalt an  $\text{SO}_2$  555.  
 — Volumgewicht 555.  
 — Volumveränderung u. Wärmeentbindung beim Vermischen mit Wasser 556.  
 — Verkohlende Wirkung 557.  
 — Zersetzung beim Glühen 557.

Schwefelsäure, Verwertung 558.  
 — Entdeckung 559.  
 — hexahydratische 554.  
 — wasserfreie 541.  
 — englische 544.  
 — -Flecken 2.  
 — Mischen mit Wasser 3.  
 Schwefelsäureanhydrid, siehe Schwefeltrioxyd 537.  
 Schwefelsäurechlorid 577.  
 Schwefelsäuredihydrat 554.  
 Schwefelsäuremonochlorhydrid 576.  
 Schwefelsäuremonohydrat 544.  
 Schwefelsäureoxychlorid 576, 581.  
 Schwefelsäuretrihydrat 554.  
 Schwefelsalzsäure 514.  
 Schwefelsaures Ammonium 172.  
 — Eisenoxydul 3.  
 Schwefelschnee 119.  
 Schwefelschnitten 50. [626.  
 Schwefelselenoxytetrachlorid  
 Schwefelselentellurwismut 629.  
 Schwefelsemichlorid 514.  
 Schwefelsemijodid 519.  
 Schwefelsesquioxid 521.  
 Schwefelsilicium 812.  
 Schwefelstickstoff 582.  
 Schwefelsulfochlorid 514.  
 Schwefeltellurwismut 629.  
 Schwefeltetrachlorid 516.  
 Schwefeltetrachlorür 516.  
 Schwefeltetraoxyd 522.  
 Schwefeltrioxyd, Darstellung im allgem 537.  
 — Fabrikmäßige Darst. 538.  
 — Eigenschaften 541 542.  
 — Verwertung u. Entdeck. 543.  
 — verschiedene Namen 541.  
 Schwefelwasser 121.  
 Schwefelwasserstoff 493.  
 — Vorkommen 493.  
 — verschiedene Namen 493.  
 — Darstellung im allgem. 494.  
 — „ direkt 495.  
 — „ indirekt 496.  
 — Apparate 496.  
 — Darstell. v. ganz reinem 498.  
 — Darstellung im Grossen 498.  
 — Eigenschaften im allg. 498.  
 — Verdichtung 499.  
 — Löslichkeit in Wasser und Alkohol 499.  
 — Salzbildung 500.  
 — Wirkung auf Metallsalzlösungen 500, 501.  
 — reduzierende Wirkung auf Oxydsalze 501.  
 — giftige Wirkung 501.  
 — Brennbarkeit 503.  
 — Explosion im Gemisch mit Sauerstoff 503.  
 — Entzündung durch energische Oxydation 504.

Schwefelwasserstoff, Zersetzung durch Metalle 505.  
 — Zersetzung durch Metalloxyde 505.  
 — Verflüssigung von Schwefelwasserstoff 512.  
 — Verwertung 509.  
 — Entdeckung 509.  
 Schwefelwasserstoffbeseitigung aus Räumen etc. 499.  
 Schwefelwasserstoffsäure 493.  
 Schwefelwasserstoffvergiftung 498.  
 Schwefelwasserstoffwasser 276.  
 Schweflige Säure = Hydrat des Schwefeldioxyd 536.  
 Schwefligsäureanhydrid siehe Schwefeldioxyd 522.  
 Schwefligsäurechloraldehyd 574.  
 Schweinfurter Grün 705.  
 — Nachweis als Arsenspiegel 714.  
 Schwelkohle 285.  
 Schwerer Kohlenwasserstoff 298.  
 Sciarrho el fahm 332.  
 Sedativsalz 770.  
 Sedative salt 770.  
 Seepflanzen jodhaltige 377.  
 Seewasser, Eigenschaften 122.  
 Seide, Schwarzfärben von 253.  
 Seifenblasenlösung 86.  
 Selbstentzündung 139.  
 — durch Salpetersäure 251.  
 — von Holzkohlenlagern 273.  
 Selen, Vorkommen im allgem. 602.  
 — Gewinnung im allgem. 603.  
 — Eigenschaften im allg. 605.  
 — verschiedene Modificationen 605.  
 — Leitungsvermögen für Elektrizität 605.  
 — Löslichkeit und Verhalten gegen Schwefelsäure 606.  
 — Verwertung im allgem. 607.  
 — Entdeckung „ „ 607.  
 — Verbindungen mit Wasserstoff im allgem. 608.  
 — Verbindungen mit den Halogenen im allgem. 610.  
 — Verbindungen mit Sauerstoff 617.  
 — Verbindungen mit Sauerstoff und Halogen 622.  
 — Verbindung. m. Schwef. 624.  
 Selenacichlorid 623.  
 Selenblei (Clausthalit) 603.  
 Selenbromid 614.  
 Selenbromür 613.  
 Selenchlorid 611.  
 Selendioxyd 617, 618.  
 Selendithionigsäure 627.  
 Seleneisen 608.

Selenige Säure (Hydrat des Selendioxyd) 619.  
 Selenigsäureanhydrid 617.  
 Selenjodid 616.  
 Selenjodür 615.  
 Selenkupfer 603.  
 Selenkupferbleierz (Zorgit) 603.  
 Selenmonobromid 613.  
 Selenmonochlorid 610.  
 Selenmonojodid 615.  
 Selenmonosulfid 624.  
 Selenoschwefelsäure 627.  
 Selenquecksilber (Tremamint) 603.  
 Selenschwefeltrioxyd 625.  
 Selensäure 620.  
 Selensilber 603.  
 Selentellurwismut 629.  
 Selentetrabromid 614.  
 Selentetrachlorid 612.  
 Selentetrachlorür 611.  
 Selentetrajodid 616.  
 Selentetrajodür 616.  
 Selentritronsäure 628.  
 Selenunterschwefelsäure 627.  
 Selenunterschweflige Säure 627.  
 Selenwasserstoff 608.  
 — Darstellung u. Bildung 608.  
 — Eigenschaften 609.  
 Selenylchlorid 622.  
 Selenylchlorür 622.  
 Selenyldibromür 623.  
 Selenyldichlorür 622.  
 Selitrennaia kilosta 241.  
 Sell's photographische Lampe (Schwefelkohlenstoffstickstoffdioxydlicht) 598.  
 Seratula tinctoria 283.  
 Sernaia kilosta 544.  
 Sernistaia surme 751.  
 Sesamöl 283.  
 Seva 479.  
 Siarka 479.  
 Sicherheitsröhre 73.  
 Siderallicht 106.  
 Siedepunkt 116.  
 Signalfeuer 49.  
 Silber Chlor-Darstellung 183.  
 — moleculares (d. i. feinstverteiltes) 601.  
 — -nitrat 232.  
 — -orthoarsenit 713.  
 — salpetersaures 232.  
 Silicium, Vorkommen 781.  
 — Darstellung 781.  
 — Eigenschaften 783.  
 — Verwertung 784.  
 — Entdeckung 784.  
 — Bromverbindungen 793.  
 — Chlorverbindungen 789.  
 — Fluorverbindungen 798.  
 — Verbindung mit Halogenen 788.  
 — Verbindung mit Sauerstoff 803.



Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

Bemerkt sei hier nur:

- 1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen und dauernden** Gebrauch zu gestatten.
- 2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.
- 3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.
- 4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.
- 5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.
- 6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.
- 7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch** für Schüler aller Schulen, das **beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, das **vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium**, das **vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.
- 8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

---

 Das vollständige

## **Inhaltsverzeichnis** **der bis jetzt erschienenen Hefte**

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

---

**Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.**



1249. Heft.

Preis

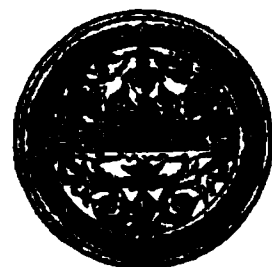
des Heftes  
25 Pf.

Chemie

und chemische Technologie.

Zweiter Band.

Forts. v. Heft 1248. — Seite XVII—XX  
und I—XII.



# Vollständig gelöste Aufgaben-Sammlung

— nebst Anhängen ungelöster Aufgaben für den Schul- & Selbstunterricht —

mit

Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen und Antworten

erläutert durch

viele Holzschnitte & lithograph. Tafeln,

aus allen Zweigen

der Rechenkunst, der niederen (Algebra, Planimetrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, synthetischen Geometrie etc.) u. höheren Mathematik (höhere Analysis, Differential- u. Integral-Rechnung, analytische Geometrie der Ebene u. des Raumes etc.); — aus allen Zweigen der Physik, Mechanik, Graphostatik, Chemie, Geodäsie, Nautik, mathemat. Geographie, Astronomie; des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Wasser-, Brücken- u. Hochbau's; der Konstruktionslehren als: darstell. Geometrie, Polar- u. Parallel-Perspective, Schattenkonstruktionen etc. etc.

für

Schüler, Studierende, Kandidaten, Lehrer, Techniker jeder Art, Militärs etc.

zum einzig richtigen und erfolgreichen

Studium, zur Forthülfe bei Schularbeiten und zur rationellen Verwertung  
der exakten Wissenschaften,

herausgegeben von

**Dr. Adolph Kleyer,**

Mathematiker, vereideter königl. preuss. Feldmesser, vereideter grossh. hessischer Geometer I. Klasse  
in Frankfurt a. M.

unter Mitwirkung der bewährtesten Kräfte.

## Chemie und chem. Technologie

Zweiter Band.

Nach dem System Kleyer bearbeitet

von **W. Steffen**, Chemiker, Homburg v. d. Höhe.

Forts. v. Heft 1248. — Seite XVII—XX u. I—XII.

Inhalt:

Register zum I. Band: Metalloide und zum II. Band: Metalle.

Stuttgart 1893.

Verlag von Julius Maier.

Das vollständige Inhaltsverzeichnis der bis jetzt erschienenen Hefte kann  
durch jede Buchhandlung bezogen werden

**Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.**

# PROSPEKT.

Dieses Werk, welchem kein ähnliches zur Seite steht, erscheint monatlich in 3—4 Hefen zu dem billigen Preise von 25  $\mathcal{M}$  pro Heft und bringt eine Sammlung der wichtigsten und praktischsten Aufgaben aus dem Gesamtgebiete der Mathematik, Physik, Mechanik, math. Geographie, Astronomie, des Maschinen-, Strassen-, Eisenbahn-, Brücken- und Hochbaues, des konstruktiven Zeichnens etc. etc. und zwar in vollständig gelöster Form, mit vielen Figuren, Erklärungen nebst Angabe und Entwicklung der benutzten Sätze, Formeln, Regeln in Fragen mit Antworten etc., so dass die Lösung jedermann verständlich sein kann, bezw. wird, wenn eine grössere Anzahl der Hefte erschienen ist, da dieselben sich in ihrer Gesamtheit ergänzen und alsdann auch alle Teile der reinen und angewandten Mathematik — nach besonderen selbständigen Kapiteln angeordnet — vorliegen.

Fast jedem Hefte ist ein Anhang von ungelösten Aufgaben beigegeben, welche der eigenen Lösung (in analoger Form, wie die bezüglich gelösten Aufgaben) des Studierenden überlassen bleiben, und zugleich von den Herren Lehrern für den Schulunterricht benutzt werden können. — Die Lösungen hierzu werden später in besonderen Hefen für die Hand des Lehrers erscheinen. Am Schlusse eines jeden Kapitels gelangen: Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und erläuternde Erklärungen über das betreffende Kapitel zur Ausgabe.

Das Werk behandelt zunächst den Hauptbestandteil des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsplanes folgender Schulen: Realschulen I. und II. Ord., gleichberechtigten höheren Bürgerschulen, Privatschulen, Gymnasien, Realgymnasien, Progymnasien, Schullehrer-Seminaren, Polytechniken, Techniken, Baugewerkschulen, Gewerbeschulen, Handelsschulen, techn. Vorbereitungsschulen aller Arten, gewerbliche Fortbildungsschulen, Akademien, Universitäten, Land- und Forstwissenschaftsschulen, Militärschulen, Vorbereitungs-Anstalten aller Arten als z. B. für das Einjährig-Freiwillige- und Offiziers-Examen, etc.

Die Schüler, Studierenden und Kandidaten der mathematischen, technischen und naturwissenschaftlichen Fächer, werden durch diese, Schritt für Schritt gelöste, Aufgabensammlung immerwährend an ihre in der Schule erworbenen oder nur gehörten Theorien etc. erinnert und wird ihnen hiermit der Weg zum unfehlbaren Auffinden der Lösungen derjenigen Aufgaben gezeigt, welche sie bei ihren Prüfungen zu lösen haben, zugleich aber auch die überaus grosse Fruchtbarkeit der mathematischen Wissenschaften vorgeführt.

Dem Lehrer soll mit dieser Aufgabensammlung eine kräftige Stütze für den Schulunterricht geboten werden, indem zur Erlernung des praktischen Teiles der mathematischen Disziplinen — zum Auflösen von Aufgaben — in den meisten Schulen oft keine Zeit übrig bleibt werden kann, hiermit aber dem Schüler bei seinen häuslichen Arbeiten eine vollständige Anleitung in die Hände gegeben wird, entsprechende Aufgaben zu lösen, die gehalten Regeln, Formeln, Sätze etc. anzuwenden und praktisch zu verwerten. Lust, Liebe und Verständnis für den Schul-Unterricht wird dadurch erhalten und belebt werden.

Den Ingenieuren, Architekten, Technikern und Fachgenossen aller Art, Militärs etc. etc. soll diese Sammlung zur Auffrischung der erworbenen und vielleicht vergessenen mathematischen Kenntnisse dienen und zugleich durch ihre praktischen in allen Berufszweigen vorkommenden Anwendungen einem toten Kapitale lebendige Kraft verleihen und somit den Antrieb zu weiteren praktischen Verwertungen und weiteren Forschungen geben.

Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen. Wichtige und praktische Aufgaben werden mit Dank von der Redaktion entgegengenommen und mit Angabe der Namen verbreitet. — Wünsche, Fragen etc., welche die Redaktion betreffen, nimmt der Verfasser, Dr. Kleyer, Frankfurt a. M., Fischerfeldstrasse 16, entgegen und wird deren Erledigung thunlichst berücksichtigt.

Stuttgart.

Die Verlagshandlung.

Silicium, Verbindung mit Schwefel 812.  
 — „ „ Stickst. 813  
 — Verbindung mit Wasserstoff 785.  
 — Verbindung mit Sauerstoff und Wasserstoff 807.  
 Siliciumameisensäureäther dreibasischer 786.  
 Silicium, amorphes 783.  
 — bromoform 795.  
 — chlorhydrosulfid 812.  
 — chlorobromid 795.  
 — chloroform 792, 786.  
 — dioxyd 803.  
 — dioxyd, krystallisches 807.  
 — „ künstliches, amorphes 806.  
 — dioxyd, Vorkommen in der Natur 804.  
 — fluorwasserstoff 800.  
 — „ fremde Namen 800.  
 — graphitartiges 783.  
 — hexachlorid 791.  
 — hexajodid 797.  
 — hydrürbromür 788.  
 — hydrürchlorid 792.  
 — hydrürchlorür 788.  
 — hydrürjodür 788.  
 — jodbromid 798.  
 — jodoform 797.  
 — magnesiumlegierung 785.  
 — nadelförmiges 783.  
 — tetrabromid 793.  
 — tetrachlorid 789.  
 — tetrafluorid 798.  
 — tetrahydrat 808.  
 — tetrajodid 796.  
 — triäthylat 788.  
 — tribromür 794.  
 — tribromürjodür 798.  
 — trichlorid 791.  
 — trichlorürthiohydrat 812.  
 — trijodid 97.  
 — Wasserstoff 785.  
 — Stickstoff 813.  
 Silicoameisensäureanhydr. 793.  
 — chloroform 792.  
 Silicoameisensäureanhydrit 793.  
 Silicofluorwasserstoff 800.  
 Silicon 807.  
 Silicooxalsäure 808, 811.  
 Sinterkohle 279.  
 Sitchan otou 710.  
 Skala 269.  
 Skrubber 311.  
 Soafoel 479.  
 — antimon 751.  
 Solaröl 285.  
 Solfo 479.  
 Solnaia kiposta 393.  
 Solution of ammonia 197.  
 Somberit 646.

Soolo 479.  
 Soolosyre 544.  
 Soot 265.  
 Soufre d'oré d'antimoine 754.  
 Spektralanalytische Untersuchungen 69.  
 Spetsglans 726, 751.  
 Spezifisches Gewicht 22.  
 Spidsglans 726.  
 Spiessglanzasche 752.  
 Spiessglanzglas 752.  
 Spiessglanzkönig 726.  
 Spiessglanzmetall 726.  
 Spiessglanzocker 726.  
 Spiessglanzsafran 753.  
 Spiessglanzzinnober 755.  
 Spiessglas 726.  
 Spirit of nitrous 240.  
 Spiritus Aetheris nitrosi 240.  
 — Nitri acidus 241.  
 — Nitri fumans 255.  
 — of salt 393.  
 — salis acidus 393.  
 — „ fumans 409.  
 — sylvestris 409.  
 Spisglane 726.  
 Spodium 267.  
 Sprengkohle 230.  
 Sprödglanzerz 726.  
 Stahlwasser 121.  
 Stallstreu 285.  
 Stangenschwefel 481, 482, 492.  
 Stärke, Färbung d. Brom 373.  
 — Färbung durch Jod 384.  
 Stärkekleister, jodkaliumhaltiger, Darst. 60.  
 — jodkaliumhaltiger, Färbung durch Ozon 67.  
 — jodkaliumh., Färbung durch salpetrige Säure 239.  
 — jodkaliumh., Färbung durch Wasserstoffsuperoxyd 134.  
 Starre Körper, Einwirkung auf chemische Verbind. 229.  
 Status nascens 136.  
 Stechtorf 278.  
 Steine Bohren, Schneiden und Schleifen 281.  
 — Rotfärben 253.  
 Steinkohle 277, 285.  
 Steinkohlenbenzol 252.  
 Steinsalz 69.  
 — von Wieliczka 69.  
 Sterkwater 253.  
 Stern des Südens 281.  
 Stibeum sulfuratum rebeum 753.  
 Stibin 731.  
 Stibium 726.  
 Stibium sulfuratum aurantiacum 754.  
 Stickgas 154.  
 Stickluft 154.  
 Stickoxyd s. Stickstoffdioxyd 213.  
 Stickoxydul 206.

Stickstoff, Vorkommen 143.  
 — Darstellung 144.  
 — aus Luft mittels Phosphor 145.  
 — aus Luft mittels Alkohol 145.  
 — „ „ glühenden Kupfers 146.  
 — aus Ammoniak u. Chlor 148.  
 — „ Ammoniakverbind. 152.  
 — Eigenschaften 153.  
 — Verflüssigung 153.  
 — Verlöschen brennender Körper 154.  
 — Verwertung 154.  
 — Entdeckung 156.  
 — verschiedene Namen 154.  
 Stickstoffbor 779.  
 Stickstoff, Chlor- 151.  
 Stickstoffdioxyd, Vorkommen 214.  
 — Darstellung 210.  
 — aus Kupfer und Salpetersäure 211.  
 — aus schwefelsaurem Eisenoxydul und Salpetersäure 212.  
 — aus Salzsäure, Salpeter und Eisenchlorür 212.  
 — Eigenschaften 213.  
 — Verflüssigung 213.  
 — Absorption durch Eisenoxydulsalzlösungen 214.  
 — Absorption durch Salpetersäure 215.  
 — Oxydation durch Luft 216.  
 — Verhalten zu Sauerstoff 217.  
 — Ueberführung in Ammoniak 218.  
 — Verwertung 219.  
 — Entdeckung 220.  
 — verschiedene Namen 210.  
 Stickstoffhaloide 463.  
 Stickstoffmonoxyd, Darst. 204.  
 — aus salpetersaurem Ammonium 204.  
 — Eigenschaften 206.  
 — Verflüssigung 206.  
 — als fester Körper 206.  
 — Brennbarkeit 207.  
 — Verbrennungen in 207.  
 — Verwertung in 209.  
 — Entdeckung 210.  
 — verschiedene Namen 206.  
 Stickstoffoxybromüre 475.  
 Stickstoffoxychlorüre 472.  
 Stickstoffoxyde 202.  
 Stickstoffoxydul s. Stickstoffmonoxyd 204.  
 Stickstoffoxyhaloide 472.  
 Stickstoffoxyjodüre 472.  
 Stickstoffpentoxyd, Vorkommen 234.  
 — Darstellung 232.  
 — aus Salpetersäure und Phosphorpentoxyd 232.

- Stickstoffpentoxyd**, aus Silberniträt und Chlor 233.  
 — Eigenschaften 234.  
 — Verwertung 234.  
 — Entdeckung 235.  
 — verschiedene Namen 234.  
 — -Hydrat s. Salpeters. 241.  
**Stickstoffperoxyd** 225.  
**Stickstoffilicium** 813.  
**Stickstofftetroxyd**, Allg. 225.  
 — Darstellung 226.  
 — aus salpetersaurem Blei 226.  
 — „ Stickstoffdioxyd und Sauerstoff 227.  
 — Eigenschaften 228.  
 — verdichtetes 229.  
 — Verbrennungen in 230, 231.  
 — Verwertung und Entdeckung 231.  
 — verschiedene Namen 225.  
**Stickstofftrihydrat** s. Ammoniak 172.  
**Stickstofftrioxyd**, Vorkommen 224.  
 — Darstellung 220.  
 — aus Stickstoffdioxyd und Sauerstoff 221.  
 — aus Salpetersäure 222.  
 — Eigenschaften und Verwertung 224.  
 — Aufbewahren 223.  
 — verschiedene Namen 224.  
**Stiefelwiche** 284.  
**Stinkendes Tieröl** 268.  
**Strahlerz** 699.  
**Strontiumsiliciumfluorid** 803.  
**Struvit** 646.  
**Styphninsäure** 279.  
**Sublimat** 381.  
**Sublimieren** 381.  
**Subphosphate** 691.  
**Substanz** 262.  
**Substitution** 219.  
**Suffioni** 770, 172.  
**Suie** 265.  
**Sulfantimonige Säure** 751.  
 — saure Salze 752.  
**Sulfantimonite** 753.  
**Sulfantimonsäure** 754.  
**Sulfantimonsaures Kalium** 755.  
 — Natrium 755.  
**Sulfarsenige Säure** 721.  
**Sulfarsensäure** 723.  
**Sulfid**, unterarsenigsaures 720.  
**Sulfide** 500.  
 — de carbon 591.  
**Sulfidum carbonicum** 591.  
**Sulhydrate** 500.  
**Sulfocarbonate** 600.  
**Sulfocarbonsäure** 600.  
**Sulfocarboxylchlorid** 600.  
**Sulfokarboxylchlorid** 600.  
**Sulfokohlensäure** 599.  
**Sulfophosphorsäure** 695.  
**Sulfosäuren** 431.  
**Sulfure d'antimoine** 751.  
 — jaune d'arsenic 721.  
 — rouge d'arsenic 720.  
**Sulfur auratum antimonii** 754.  
 — stibiatum aurantiacum 754.  
**Sulfurchlorid** 577.  
**Sulfure de carbon** 591.  
**Sulfurete** 500.  
**Sulfuric acid** 544.  
**Sulfurylchlorürhydrat** 576.  
**Sulfuryldichlorid** 577.  
**Sulfuryldibromür** 579.  
**Sulfuryldichlorür** 577.  
**Sulfurylhydroxylchlorid** 576.  
**Sulfurylhydroxylchlorid** 576.  
**Sulfuryloxychlorid** 576.  
**Sulphur** 479.  
 — caballinum 492.  
 — citrinum 492.  
 — griseum 492.  
 — in haculis 492.  
 — jodatum 519.  
 — praecipitatum 492.  
 — sublimatum 492.  
**Sum sulfar** 710.  
**Sumbu hkar** 710.  
**Sumpfgas** s. Methan 289.  
**Superoxyd** 125.  
**Sura** 479.  
**Surmeh** 726, 751.  
**Swavelznur** 544.  
**Sweet ether** 240.  
**Swefoalsyra** 544.  
**Sylvanit** (Weisstellurerz oder Schrifterz) 629.  
**Symbolische Bezeichnung** 16.  
**Synthese** 5.  
**Syre** 55.  
**Teer**, Braunkohlen- 285.  
**Tekenlood** 258..  
**Tellur** 629.  
 — Vorkommen im allgem. 629.  
 — Gewinnung „ „ 629.  
 — Eigenschaften 630.  
 — Verwertung u. Entdeck. 631.  
 — Verbindungen mit Wasserstoff im allgemeinen 632.  
 — Verbindungen mit den Halogenen im allgemeinen 633.  
 — Verbindungen mit Chlor im allgemeinen 633.  
 — Verbindungen mit Brom im allgemeinen 634.  
 — Verbindungen mit Jod im allgemeinen 636.  
 — Verbindungen mit Fluor im allgemeinen 637.  
 — Verbindungen mit Sauerstoff im allgemeinen 637.  
 — Verbindungen mit Sauerstoff und Halogenen im allgemeinen 642.  
 — Verbindungen mit Schwefel 643.  
**Tellur**, Verbindungen mit Selen 645.  
**Tellurblei** (Altait) 629.  
**Tellurbromid** 635.  
**Tellurbromür** 634.  
**Tellurchlorid** 633.  
**Tellurchlorür** 633.  
**Tellurdibromid** 634.  
**Tellurdichlorid** 633.  
**Tellurdichlorür** 633.  
**Tellurdijodid** 636.  
**Tellurdijodür** 636.  
**Tellurdioxyd** 637.  
**Tellurdioxydhydrat** 638.  
**Tellurdisulfid** 634.  
**Tellurige Säure** 638.  
**Tellurigsäure Salze** 639.  
**Tellurite** 639.  
**Tellurjodid** 636.  
**Tellurjodür** 636.  
**Telluroxybromid** 643.  
**Telluroxychlorid** 642.  
**Tellursäure** 636.  
**Tellursäure** (hexahydratische) 640.  
**Tellursäureanhydrid** 639.  
**Tellursilber** 629.  
**Tellursuperbromid** 635.  
**Tellursuperchlorür** 634.  
**Tellurtetrabromid** 635.  
**Tellurtetrachlorid** 634.  
**Tellurtetrafluorid** 637.  
**Tellurtetrajodid** 636.  
**Tellurtrioxyd** 639.  
**Tellurtrioxydhydrat** 640.  
**Tellurtrisulfid** 644.  
**Tellurwasserstoff** 632.  
**Tellorwismut** 629.  
**Tellurzink** 632.  
**Temperatur**, kritische 154.  
**Ternäre Verbindungen** 11.  
**Terpentin**, Verbrennen in Chlor 365.  
**Tetraäthylammoniumhydroxyd** 666.  
**Tetraäthylphosphoniumhydroxyd** 666.  
**Tetraborate** 774.  
**Tetraborsäure** 774, 770.  
**Tetrachloräthylen** 476.  
**Tetrachlorkohlenstoff** 477.  
**Tetrachlormethan** 477.  
**Tetradymit** 629.  
**Tetrahydroxylschwefelsäure** 552.  
**Tetrathionsäure** 567.  
**Thalliumoxydulhydrat** 65.  
**Theorie phlogistische** 46, 55.  
**Thermal** 121.  
**Thermalwasser** 121.  
**Thermometer**, Luft- 159.  
**Thioarsenate** 723.  
**Thioarsenike** 722.  
**Thioarsensaure Salze** 724.  
**Thiocarbonsäure** 600.



Thiodiarsenigsaure Salze 722.  
 Thiohydrür 493.  
 Thiokarbonylchlorid 600.  
 Thiokohlensäure 600.  
 Thionylchlorid 574.  
 Thionylchlorür 574.  
 Thionyldichlorür 574.  
 Thiophosgen 600.  
 Thiosulfate 564.  
 Tiemannit (Selenquecksilber) 603.  
 Tierkohle 266.  
 Tieröl, stinkendes 268.  
 Tinkal 757.  
 Tinktur Curcuma 168.  
 Tizne 272.  
 Torf 278, 285.  
 — kreosot 285.  
 Totes Meer, Gehalt an Brom 369.  
 Touz rouhou 398.  
 Traubenkrankheit, Schwefel als Mittel gegen 492.  
 Triäthylamin 666.  
 Triäthylantimoniat 750.  
 Triäthylphosphin 666.  
 Tribromamid 468.  
 Tribromamin 468.  
 Trichloramid 464.  
 Trichlorsiliciummercaptopan 812.  
 Trihydroarseniat 716.  
 Trinitroresorcinsäure 279.  
 Trinkwasser, Eigenschaft. 120.  
 — Reinigung 283.  
 Trioxyd of sulphur 541.  
 Trioxyde de soufre 541.  
 Triphylin 646.  
 Trithionsäure 565.  
 Trivalente Elemente 16.  
 Trockene Destillation 177, 263.  
 Trockentrommel 470.  
 Tsee-honang 720.  
 Tubulus 80.  
 Turad ne halic 710.  
 Tusche, chinesische 283.

Ueberbromsäure, Allgemeines 454.  
 — verschiedene Namen 454.  
 — pentahydrat 454.  
 Ueberchlorhydrosäure 448.  
 Ueberchlorsäure, Darstellung 447.  
 — Eigenschaften 448.  
 — Verwertung u. Entdeckung 449.  
 — verschiedene Namen 448.  
 Ueberchlorsäure, monohydrische 448.  
 — trihydratische 448.  
 Ueberchlorsäurepentahydrat 449.  
 Ueberchlorsaure Salze 449.  
 Ueberjodssäure, Allgemein. 460.  
 — Darstellung 461.  
 — Eigenschaften 462.

Ueberjodssäure, Verwertung 463.  
 — verschiedene Namen 460.  
 Ueberjodsaure Salze 460.  
 Uebermangansaures Kalium, Flecke 32.  
 Ueberoxydierte Salzsäure 444.  
 Umwandlung, stoffliche 2.  
 Ungesättigte Verbindungen 286.  
 Univalente Elemente 16.  
 Unterantimonsäure 744.  
 Unterbromige Säure, Allgemeines 450.  
 — Darstellung 450.  
 — Eigenschaften 451.  
 Unterbromigsaure Salze 451.  
 Unterchlorige Säure, Allgemeines 433.  
 — Darstellung 434.  
 — aus Chlor u. Quecksilberoxyd 435.  
 — Eigenschaften 435.  
 — Verwertung 436.  
 — verschiedene Namen 434.  
 Unterchlorige Hydrosäure 434.  
 Unterchlorigsäureanhydrid 432.  
 Unterchlorigsaure Salze 436.  
 Unterchlorsäure 440.  
 — -anhydrid 440.  
 Unterjodige Säure 454.  
 Unterjodssäure 455.  
 — -anhydrid 455.  
 Unterphosphorige Säure 689.  
 Unterphosphorsäure 690.  
 Untersalpetersäure, s. Stickstofftetroxyd 224.  
 Unterschweifelsäure 564.  
 Unterschweifige Säure 562, 563.  
 Unvollkommene Salpetersäure 225.  
 Unzerlegbare Körper 7.  
 Urstoff 7.

Vacuum 444.  
 Valenz 15.  
 Varce 378.  
 Varech 378.  
 Vegetabilische Kohle 266.  
 Veränderungen, chemische 2.  
 — physikalische 3.  
 Verbindungen, binäre 11.  
 — chemische 9.  
 — quaternäre 11.  
 — ternäre 11.  
 — ungesättigte 286.  
 — Halogene-Kohlenstoff 476.  
 — " Sauerstoff 430.  
 — " Stickstoff 463.  
 — " Wasserstoff 387.  
 — " untereinander 425.  
 — Kohlenstoff- 286.  
 — " Sauerstoff 321.  
 — " Stickstoff 350.  
 — " Wasserstoff 288.  
 — Stickstoff-Sauerstoff 202.

Verbindungen, Stickstoff-Wasserstoff 171.  
 — Stickstoffoxyde-Wasser 235.  
 — Wasserstoff-Sauerstoff 111.  
 Verbindungsgewicht 12.  
 Verbindungsgewichtszahlen 12.  
 Verbindungsverhältnisse, Gesetz der 202.  
 Verbrennung 137.  
 Verbrennungseinrichtung für Knallgas 99, 188.  
 Verbrennungstemperatur 137.  
 Verflüssigung von Gasen 153.  
 — von Acetylen 307.  
 — " Aethylen 302.  
 — " Ammoniak 182, 185.  
 — " atmosphär. Luft 159.  
 — " Bromwasserstoff 414.  
 — " Chlor 361.  
 — " Chlormonoxyd 433.  
 — " Chlortetroxyd 441.  
 — " Chlortrioxyd 438.  
 — " Chlorwasserstoff 398.  
 — " Jodwasserstoff 420.  
 — " Kohlenoxyd 326.  
 — " Kohlensäureanhydrid 338, 341.  
 — " Methan 292.  
 — " Ozon 63.  
 — " Sauerstoff 44.  
 — " Schwefeldioxyd 530.  
 — " Stickstoff 153.  
 — " Stickstoffdioxyd 213.  
 — " Stickstoffmonoxyd 206.  
 — " Stickstofftrioxyd 224.  
 — " Wasserstoff 85.  
 Verkohlung, einfache 262.  
 Verkohlungsöfen von Lorenzen 267.  
 Verwesung 139, 194.  
 Vierbasische Phosphorsäuren 686.  
 Vierfach Bromselen 614.  
 Vierfach Chlorschwefel 516.  
 Vierfach Chlorselen 612.  
 Vierfach Jodselen 616.  
 Vine 298.  
 Vinylwasserstoff 298.  
 Vitriolic acid 544.  
 Vitriolöl 2.  
 — Nordhäuser 65.  
 Vivianit 646.  
 Volgerit 748.  
 Vorsichtsmassregeln beim Experimentieren mit Chlormonoxyd 432.  
 — beim Experimentieren mit Sauerstoff 46.  
 — beim Experimentieren mit Wasserstoff 71.  
 Vorübergehende Härte eines Wassers 120.  
 Vloeibare Ammoniak 197.  
 Vulkane, künstliche 490.

**Wage, Gleichgewicht** 89.  
**Wanne, pneumatische** 25.  
**Wärme-Effekt** 138.  
 — -Einheit 117.  
 — -Entbindung 11.  
 — -Entwicklung 11.  
 — „ bei Absorption von Gasen durch Kohle 273.  
**Wasser, Vorkommen** 112.  
 — Darstellung 113.  
 — durch Destillation 114.  
 — Eigenschaften 115.  
 — Dichtigkeit 116.  
 — Härte 119.  
 — Reinigung mittels Holzkohle 273.  
 — Verwertung 123.  
 — Entdeckung 124.  
 — alkalische 121.  
 — bad 233.  
 — Bitter- 121.  
 — blei 258.  
 — Chlor- 368.  
 — destilliertes 115.  
 — der Diamanten 280.  
 — Eisen- 121.  
 — -fässer, Ankohlen von 283.  
 — hartes 120.  
 — Hydrat- 112.  
 — Kondensations- 115.  
 — Konstitutions- 119.  
 — Krystall- 112, 118.  
 — Mineral- 121.  
 — Quell- 120.  
 — Regen- 119.  
 — Salz- 121.  
 — Schnee- 119.  
 — Schwefel- 121.  
 — Schwefelwasserstoff- 276.  
 — See- 122.  
 — Stahl- 121.  
 — Thermal- 121.  
 — Trink- 120.  
**Wasserstoff, Vorkommen** 69.  
 — Gewinnung 70.  
 — aus Wasser mittels Natrium 71.  
 — aus Wasser mittels Magnesium 73.  
 — aus Wasser mittels glühender Metalle 76.  
 — aus Säuren mittels Metallen 80.

**Wasserstoff, Eigenschaften** 85.  
 — Verdichtung 85.  
 — leichter als Luft 86.  
 — Verlöschen brennender Körper 90.  
 — Tonerzeugung beim Verbrennen in einer offenen Röhre 91.  
 — Explosion im Gemisch mit Sauerstoff 93.  
 — Reduktion von Metalloxyden 100.  
 — Entzündung durch Platinschwamm 102.  
 — Diffusion durch poröse Wände 103.  
 — Verwertung 106.  
 — Platinschmelzen 107.  
 — Entdeckung 110.  
 — verschiedene Namen 69.  
 — disponibler 279.  
 — gebunden 279.  
**Wasserstoffantimonid** 731.  
**Wasserstoffbromid** 410.  
**Wasserstoffchlorid** 333.  
**Wasserstoffdioxyd** 124.  
**Wasserstofflötkolben** 108.  
**Wasserstoffoxyd** 112.  
**Wasserstoffselenid** 608.  
**Wasserstoffsilicofluorid** 800.  
**Wasserstoffsulfid** 493.  
**Wasserstoffsuperoxyd** 124.  
 — Vorkommen 124.  
 — Darstellung 124.  
 — aus Baryumsuperoxyd 125.  
 — Eigenschaften 129.  
 — Zersetzung durch Erhitzen 131.  
 — Zersetzen durch Metall 133.  
 — Wirkung auf Jodkaliumkleister 134.  
 — Wirkung auf Chromsäure 134.  
 — Verwertung 135.  
 — Entdeckung 136.  
**Wasserstoffsupsulfid im allg.** 510.  
 — Darstellung im allgem. 510.  
 — Eigenschaften im allg. 511.  
 — Selbstzerersetzung 512.  
 — Lösung in Äther 512.  
 — Verwertung 512.  
**Wavellit** 646.

**Weissfeuer indianisches** 721.  
**Weissfeuer** 753.  
**Weisspiessglanzerz** 726.  
**Weisstellur** (Schrifterz oder Sylvanit) 629.  
**Wertigkeit der Elemente** 15.  
**Wetter, schlagende** 289.  
**Whitby-Jet** 278.  
**White arsenic** 710.  
**Wichse, Stiefel-** 284.  
**Wood charcvall** 265.  
**Woulff'sche Flasche** 62.  
**Xanthophyllit** 259.  
**Yellow arsenic** 721.  
**Yuche** 710.  
**Zarnick** 999.  
**Zarnik** 721.  
**Zatsch zaghi** 544.  
**Zauberkunst, Erzeugung von Explosionen** 472.  
**Zegal chohie** 265.  
**Zerlegbare Körper** 7.  
**Zerlegung, chemische** 5.  
**Zerneke** 720.  
**Zink zerkleinern von** 81.  
**Zinkenit** 726.  
**Zinn, Verbrennen in Bromdampf** 375.  
**Zinnasche** 55.  
**Zinnbromid** 375.  
**Zinnober** 9.  
**Zirneik zird** 721.  
**Zirnik** 699.  
**Zolso** 479.  
**Zoogenium** 154.  
**Zorgit** (Selenkupferbleierz) 603.  
**Zoutzuno** 393.  
**Zuckerkohle** 266.  
**Zuckersaft, Entfärben u. Entsalzen** 284.  
**Zündhölzer gewöhnliche** 657.  
 — schwedische 658.  
**Zündspiegel der Zündnadelgewehrpatronen** 753.  
**Zündmaschine Döbereiner'sche** 102.  
**Zusammengesetzte Körper** 7.  
**Zusammensetzung chemische** 5.  
**Zwavel** 479.  
**Zweifach-Chlorschwefel** 516.  
**Zweifach-Schwefelarsen** 720.

# Register

zu

## Steffen, Lehrbuch der reinen u. technischen Chemie.

Anorganische Experimental-Chemie.

### Zweiter Band.

(Metalle.)

Die Ziffern bedeuten die Seitenzahlen.

- |  |   |   |
|--|---|---|
| <p><b>A</b>braumsalze, Stassfurter 48, 297.<br/><b>Acetylenkalium</b> 35.<br/><b>Aes cyprium</b> 463.<br/><b>Aescher, Aescherlauge</b> 17.<br/><b>Aetzbaryt</b> 208.<br/><b>Aetzendes Pflanzenlaugensalz</b> 16.<br/><b>Aetzkali, Aetzkalkium</b> 16.<br/><b>Aetzkalk</b> 253.<br/><b>Aetzlithium</b> 175.<br/><b>Aetznatron</b> 19.<br/><b>Aetzstein</b> 16.<br/><b>Aetzstrontian</b> 235.<br/><b>Alabaster</b> 276.<br/><b>Alaunerde schwefelsaure</b> 322.<br/><b>Alaunschiefer</b> 326.<br/><b>Alaunstein</b> 326.<br/><b>Albit</b> 94.<br/><b>Alkali</b> 20.<br/>— fixes 20.<br/>— flüchtiges 20.<br/><b>Alkalimetalle</b> 4, 6.<br/><b>Alkalithiostannate</b> 501.<br/><b>Alkali vegetabile</b> 16.<br/><b>Almantin</b> 332.<br/><b>Alumian</b> 324.<br/><b>Aluminit</b> 324.<br/><b>Aluminium</b> 309.<br/><b>Aluminiumammoniumsulfat</b> 328.<br/><b>Aluminiumbromid</b> 318.<br/><b>Aluminium, bromsaures</b> 321.<br/><b>Aluminiumbronce</b> 311.<br/><b>Aluminiumchlorid</b> 316.<br/><b>Aluminiumdihydrat</b> 315.</p> | <p><b>Aluminiumdoppelfluoride</b> 319.<br/><b>Aluminiumdoppelsilicate</b> 332.<br/><b>Aluminiumfluorid</b> 138, 319.<br/><b>Aluminiumhexahydrat</b> 313.<br/><b>Aluminiumjodid</b> 318.<br/><b>Aluminium, jodsaures</b> 321.<br/><b>Aluminiumkaliumalaun</b> 327.<br/><b>Aluminiumnatriumsulfat</b> 327.<br/><b>Aluminiumorthophosphat</b> 329.<br/><b>Aluminiumorthophosph. neutr.</b> 329.<br/>— saures 329.<br/><b>Aluminiumoxyd</b> 311.<br/><b>Aluminium, salpetersaures</b> 316.<br/>— schwefelsaures 321.<br/>— „ „ neutrales 321.<br/><b>Aluminiumsilicate basische</b> 332.<br/><b>Aluminiumsulfat</b> 321.<br/><b>Aluminiumsulfat - Doppelsalze</b> 325.<br/><b>Aluminium sulfuricum</b> 322.<br/><b>Aluminiumtetrahydrat</b> 314.<br/>— fremde Namen 322.<br/><b>Aluminium, trikieselsaures</b> 331.<br/><b>Aluminium unterchlorigsaures</b> 320.<br/>— unterchlorsaures 320.<br/><b>Alunit</b> 326.<br/><b>Amalgam</b> 3.<br/><b>Amalgamationsverfahren</b> 541.<br/><b>Ammoniaksoda, statistische Mitteilungen</b> 124.<br/><b>Ammoniaksodaprozess</b> 121.<br/><b>Ammonium</b> 179.<br/><b>Ammoniumalaun</b> 328.</p> | <p><b>Ammoniumbromid</b> 187.<br/><b>Ammonium bromatum</b> 187.<br/><b>Ammoniumbromat</b> 191.<br/><b>Ammonium bromsaures</b> 191.<br/><b>Ammoniumchlorat</b> 189.<br/><b>Ammonium chloratum</b> 186.<br/><b>Ammoniumchlorid</b> 183, 184.<br/><b>Ammoniumfluorid</b> 188.<br/><b>Ammoniumjodat</b> 191.<br/><b>Ammonium jodatum</b> 187.<br/><b>Ammoniumjodit</b> 187.<br/><b>Ammonium jodsaures</b> 191.<br/>— perchlorat 190.<br/>— kohlen-saures neutrales (gesättigtes) 182.<br/>— saures 183.<br/><b>Ammoniumheptasulfid</b> 194.<br/><b>Ammoniumhydrosulfid</b> 195.<br/>— metaantimonsaures 202.<br/>— metaarsenigsaures 200.<br/>— „ einfach-saures 200.<br/>— „ neutrales 201.<br/><b>Ammonium molybdänsaures</b> 196.<br/><b>Ammoniumorthoarsenate</b> 201.<br/>— orthoarsensaures, zweifach-saures 201.<br/>— orthophosphorsaures (sekundäres) 198.<br/><b>Ammoniumpentasulfid</b> 193, 194.<br/>— phosphorigsaures 199.<br/>— pyroantimonsaures 202.<br/>— pyroborsaures 203.<br/>— pyrophosphorsaures, neutrales 199.<br/>— salpetersaures 181.</p> |
|--|---|---|

Ammonium, salpetrigsaures 180.  
 — schwefelsaures 197.  
 — schwefligsaures 196.  
 — selensaures 196.  
 Ammoniumplatinchlorid 570.  
 Ammoniumsulfhydrat 195.  
 Ammoniumsulfid 192.  
 Ammonium tetraborsaures 208.  
 Ammoniumtetrasulfid 193.  
 — unterschwefligsaures 197.  
 Ammoniumuranat 437.  
 Andalusit 310.  
 Apatit 279.  
 Antichlor 151.  
 Antimonkalium 22.  
 Argyrodit 501.  
 Arragonit 259.  
 Asbest 307.  
 Augit 307.

Backpulver 130.  
 Barillasoda 110.  
 Baryt 204, 206.  
 Baryterde 204, 206.  
 Barythydrat 208.  
 Barytocalcit 205.  
 Barytcoelestin 205.  
 Barytweiss 222.  
 Baryum 204, 205.  
 Baryumamalgam 205.  
 Baryumbromat 217.  
 Baryumbromid 214.  
 Baryum bromsaures 217.  
 Baryumchlorat 216.  
 Baryumchlorid 213.  
 Baryum chlorigsaures 216.  
 — chlorsaures 216.  
 — dithionsaures 224.  
 Baryumfluorid 216.  
 Baryumhydrosulfid 221.  
 Baryumhydroxyd 208.  
 Baryumhyperoxyd 207.  
 Baryumjodat 218.  
 Baryumjodit 215.  
 Baryum jodsaures 218.  
 Baryumkarbonat 212.  
 Baryum kohlenasaures 212.  
 — metaantimonsaures 231.  
 — metaarsenigsaures 229.  
 — metaborsaures 231.  
 Baryummonoxyd 206.  
 Baryummonosulfid 219.  
 Baryum nitricum 201.  
 Baryumnitrit 209.  
 Baryum, orthoarsensaures neutral 230.  
 — orthoarsensaures, einfachsaures 230.  
 — orthoarsensaures, zweifachsaures 230.  
 — orthophosphorigsaures neutrales 228.  
 — orthophosphorsaures, einfachsaures 227.

Baryum, orthophosphorsaures, zweifachsaures 227.  
 — pentathionsaures 225.  
 Baryumperchlorat 217.  
 — pyrophosphorsaures 227.  
 — salpetersaures 201.  
 — fremde Namen 201.  
 — salpetrigsaures 209.  
 — schwefelsaures 222.  
 — schwefligsaures 221.  
 — selenigsaures 221, 225.  
 — selensaures 221, 225.  
 Baryumsuperoxyd 207.  
 Baryumsulfat 222.  
 — fremde Namen 222.  
 Baryumsulfhydrat 220.  
 Baryumsulfid 221.  
 Baryumsulfurat 219.  
 Baryumtetrasulfid 220.  
 Baryum tetrathionsaures 225.  
 Baryumthiosulfat 223.  
 Baryumtrisulfid 219.  
 — trithionsaures 224.  
 — überchlorsaures 217.  
 — unterchlorigsaures 216.  
 — unterphosphorigsaures 228.  
 — unterphosphorsaures 229.  
 — unterschwefelsaures 224.  
 — unterschwefligsaures 223.  
 Baryumuranat 437.  
 Basalt 331.  
 Basilus Valentinus 3.  
 Bauxit 310, 313, 322.  
 Beaumé'scher Schnellfluss 30.  
 Bengalische Feuer:  
 — Blaufeuer 55.  
 — Gelbfeuer 55.  
 — Grünfeuer 55, 212.  
 — Rotfeuer 55, 238.  
 — Violettfeuer 55.  
 — Weissfeuer 30.  
 Beryllerde 336.  
 Beryllium 335.  
 Berylliumchlorid 338.  
 Berylliumhydrat 337.  
 Berylliumhydroxyd 337.  
 Berylliumkarbonat 338.  
 Beryllium kohlenasaures, neutrales 338.  
 Berylliumnitrat 338.  
 Berylliumorthophosphat 340.  
 Beryllium orthophosphors., neutrales 340.  
 Berylliumoxyd 336.  
 Beryllium salpetersaures 338.  
 — schwefelsaures, neutrales 339.  
 Berylliumsulfat 339.  
 Bessemerprozess 404, 407.  
 Bessemerstahl 404.  
 Binatriumsulfit 150.  
 Bittererde 289.  
 Bitterspat 287, 293.  
 Blättertellur 554.

Blattaluminium 310.  
 Blattgold 458, 558.  
 Blei 478.  
 — chromsaures 431, 470.  
 — doppelsilikate 488.  
 — Eigenschaften und Verwertung 480.  
 — hüttenmännische Gewinnung 478.  
 — molybdänsaures 479.  
 — phosphorsaures 479.  
 Bleibromid 487.  
 Bleichlorid 486.  
 Bleifluorid 487.  
 Bleiglanz 478, 488.  
 Bleihydroxyd 483.  
 Bleijodid 487.  
 Bleikarbonat 485.  
 Bleinitrat 484.  
 Bleiorthophosphat, neutrales 483.  
 — einfachsaures 488.  
 Bleioxyd 482, 484.  
 — kohlenasaures 485.  
 — salpetersaures 484, 486.  
 — schwefelsaures 487.  
 Bleioxydhydrat 483.  
 Bleisalze, basisch kohlenasaure 485.  
 Bleisesquioxid 483.  
 Bleisuboxyd 482.  
 Bleisulfat 487.  
 Bleisulfid 488.  
 Bleisuperoxyd 483.  
 Bleiuranat 437.  
 Bleivitriol 479.  
 Bleiweiss 485.  
 Bleiweissfabrikation 487.  
 Bleiweiss, technisches 485.  
 Blutlaugensalz, gelbes 418.  
 — rotes 411, 415.  
 Blutstein 416.  
 Bohnerz 402.  
 Bombonnes (Sodafabrikation) 113.  
 Boracit 297.  
 Borax 167.  
 — fremde Namen 167.  
 — usta 168.  
 Borfluorbaryum 231.  
 Borfluorkalium 50.  
 Boronatrocalcit 284.  
 Brauneisenstein 402.  
 Braunit 377, 379.  
 Braunstein 377.  
 — künstlicher 383.  
 Brausepulver 130.  
 Brillantgelb 462.  
 Britanniametall 496.  
 Bromaluminium 318.  
 Bromammonium 187.  
 Brombaryum 214.  
 Bromcalcium, Darstellung 135, 262.  
 Bromerbium 355.

Bromkalium 46.  
 — Darstellung und Eigenschaften 46.  
 — fremde Namen 47.  
 — medizinische Verwendg. 47.  
 Bromlithium 177.  
 Brommagnesium 298.  
 Bromnatrium 131.  
 — Eigenschaften 135.  
 — Gewinnung 135.  
 — fremde Namen 185.  
 — Löslichkeit 136.  
 — Vorkommen und Verwendung 135, 136.  
 Bromsilber 551.  
 Bromstrontium 240.  
 Bromytrium 351.  
 Bromzirkonium 344.  
 Brookit 504.  
 Bronze 458.  
 Buntkupfererz 464, 469.  
 Cadmium 459.  
 Cadmiumbromid 462.  
 Cadmiumchlorid 462.  
 Cadmiumfluorid 462.  
 Cadmiumhydroxyd 461.  
 Cadmiumjodid 462.  
 Cadmiumkarbonat 461.  
 Cadmium, kohlenaures 461.  
 Cadmiumnitrat 461.  
 Cadmiumoxyd 461.  
 Cadmium, salpetersaures 461.  
 — schwefelsaures 462.  
 Cadmiumsulfat 462.  
 Cadmiumsulfid 462.  
 Calcaria chlorata 265.  
 — usta 253.  
 — fremde Namen 253.  
 Calcium 251.  
 Calciumbromat 270.  
 Calciumbromid 262.  
 Calcium, bromsaures 270.  
 Calcium, chlorsaures 269.  
 Calciumcarbonat 259.  
 Calciumchlorat 269.  
 Calciumchlorid 261.  
 Calciumdioxyd 254.  
 Calciumfluorid 263.  
 Calciumhydroxyd 255.  
 Calciumhypochlorit 264.  
 Calciumhypophosphit 282.  
 Calciumjodat 275.  
 Calciumjodid 262.  
 Calcium, jodsaures 270.  
 Calcium, kohlenaures 259.  
 — metaborsaures 283.  
 — metaphosphorsaures 281.  
 Calciummonosulfid 271.  
 Calciummonoxyd 253.  
 Calciumnitrat 258.  
 Calciumnitrit 257.  
 Calciumorthoarsenat 283.  
 Calcium, orthoarsensaures, neutrales 283.

Calcium, orthoarsensaures, einfach saures 283.  
 — orthoarsensaures, zweifach saures 283.  
 Calciumorthophosphat, tertiäres 279.  
 Calcium, orthophosphorsaures, neutrales 279.  
 — orthophosphorsaures, primäres 280.  
 — orthophosphorsaures, zweifach saures 281.  
 Calciumoxyd 253.  
 Calcium oxydatum causticum 253.  
 Calciumoxydhydrat 255.  
 Calciumpentasulfid 273.  
 Calcium, phosphorigsaures 281.  
 Calciumphosphit 287.  
 Calcium, phosphorsaures 279.  
 Calciumperchlorat 270.  
 Calcium, pyroborsaures 284.  
 Calciumpyrophosphat 281.  
 Calcium, pyrophosphorsaures 281.  
 — salpetersaures 258.  
 — salpetrigsaures 257.  
 — schwefelsaures 276.  
 — schwefligsaures 275.  
 Caesium 91.  
 Caesiumchlorid 91, 93.  
 Caesiumkarbonat 91, 92.  
 Caesiumhydroxyd 91.  
 Caesiumnitrat 91.  
 Caesiumplatinchlorid 570.  
 Caesiumsulfat 91, 93, 276.  
 Calciumsulfhydrat 274.  
 Calciumsulfid 275.  
 Calciumsulfuret 271.  
 Calciumsuperoxyd 254.  
 Calciumtetrasulfid 272.  
 Calciumthiohydrat 274.  
 Calciumthiosulfat 277.  
 Calcium, überchlorsaures 270.  
 — amalgam 92.  
 — unterchlorigsaures 264.  
 — unterphosphorigsaures 282.  
 — unterphosphorsaures 281.  
 — unterschwefligsaures 277.  
 Calomel 532.  
 Carnallit 43, 287, 297, 489.  
 Cassler Gelb 487.  
 Cement, Portland- 334.  
 — Roman- 334.  
 Cementkupfer 466.  
 Cementstahl 406.  
 Cerdioxyd 369.  
 Cereum 365.  
 Ceriammoniumsulfat 371.  
 Cerifluorid 366, 370.  
 Cerihydroxyd 370.  
 Cerikaliumdoppelfluorid 370.  
 Cerikaliumnitrat 370.  
 Cerikaliumsulfat 371.

Cerinitrat 366, 370.  
 Cerioxyd 366, 369.  
 — salpetersaures 370.  
 — schwefelsaures 371.  
 Cerisulfat 366, 371.  
 Cerit 365, 372.  
 Ceritmetalle 369.  
 Ceroammoniumsulfat 369.  
 Cerocerisulfat 37.  
 Cerochlorid 366.  
 Cerofluorid 366, 368.  
 Cerogoldchlorid 368.  
 Cerokaliumsulfat 369.  
 Cerokarbonat 366, 367.  
 Ceronatriumsulfat 369.  
 Ceronitrat 366, 367.  
 Cerooxyd 366.  
 Cerooxyd, kohlenaures 367.  
 Cerooxydul 366.  
 Ceroplatinchlorid 368.  
 Cerosalze 69.  
 Cerosulfat 366.  
 Ceroxyd bromsaures 368.  
 Ceroxyd jodsaures 368.  
 Ceroxyd, salpetersaures 367.  
 — überchlorsaures 368.  
 Cersesquichlorid 368.  
 Cersesquioxid 366.  
 Certetrafluorid 370.  
 Chalkolit 439.  
 — fremde Namen 532.  
 Chamäleon, mineralisches 395.  
 Chiasolith 310.  
 Chilesalpeter 27, 105.  
 Chloraluminium 316.  
 Chlorammonium 184.  
 — fremde Namen 186.  
 Chlorbaryum 213.  
 — fremde Namen 213.  
 Chlorberyllium 338.  
 Chlorblei 486.  
 Chlorcadmium 462.  
 Chlorcalcium 261.  
 Chlorchromsäure 429.  
 Chlorerbium 355.  
 Chloretum Kalii 45.  
 Chlorkalium 43.  
 — fremde Namen 45.  
 Chlorkalk 140, 265.  
 Chlorkobalt 441.  
 Chlorlanthan 373.  
 Chlorlithium 177.  
 Chlormagnesium 297, 131.  
 Chlormangan 389.  
 Chlornatrium 131.  
 — Gewinnung und Darstellung 131 u. f.  
 — fremde Namen 134.  
 — Löslichkeit 134.  
 — Vorkommen 131.  
 Chlornatron 140.  
 Chlorsilber 549.  
 Chlorstrontium 240.  
 Chlorthorium 362.  
 Chloryttrium 350.



Chlorzink 456.  
 Chlorzinkchlorammonium 456.  
 Chlorzirkonium 343.  
 Chrom 420.  
 Chrombromür 422.  
 Chromchlorid 426.  
 Chromchlorür 422.  
 Chromdihydrat 425.  
 Chromeisenstein 420.  
 Chromhexabromid 427.  
 Chromhydroxydul 421.  
 Chromdisulfat 427.  
 Chromihydrat 424.  
 Chromimonosulfat 427.  
 Chrominitrat 425.  
 Chromisulfat 427.  
 Chromkaliumalaun 428.  
 Chromnatriumalaun 428.  
 Chromnatriumorthophosphat 429.  
 Chromoxydul 422.  
 Chromosulfat 423.  
 Chromoxyd 423.  
 Chromoxydhydrat 424.  
 Chromoxydkaliumsulfat 428.  
 Chromoxydnitrat 425.  
 Chromoxydsulfat 427.  
 Chromoxyd salpetersaures 425.  
 Chromoxyd schwefelsaures 427.  
 — kohlen-saures 422.  
 — orthophosphors-aures 422.  
 — schwefelsaures 423.  
 — schwefligsaures 422.  
 Chromoxydulhydrat 421.  
 Chromsäureanhydrid 429.  
 Chromsesquichlorid 426.  
 Chromsesquioxid 423.  
 Chromtrioxyd 429.  
 Chromylchlorid 429.  
 Chrysoberyll 335.  
 Coelestin 233.  
 Condysche Flüssigkeit 397.  
 Cuprichlorid 472.  
 Cuprihydroxyd 470.  
 Cuprinitrat 471.  
 Cuprioxyd 470.  
 Cuprisulfat 472.  
 Cuprisulfid 473.  
 Cupriverbindungen 467.  
 Cuprochlorid 469.  
 Cuprohydrat 468.  
 Cuprooxyd 468.  
 Cuprosulfid 469.  
 Cuprosulfocyanat 471.  
 Cuproverbindungen 467.  
 Cuprum sulfurico-ammoniatum 473.  
 Cyanit 310.  
 Cyankalium 35.  
 Dialogit 388.  
 Diasphor 309, 313.  
 Didym 374.  
 Didymammoniumsulfat 374.  
 Didymbromid 374.

Didymchlorid 374.  
 Didymfluorid 374.  
 Didymhydroxyd 374.  
 Didymkaliumsulfat 374.  
 Didymkarbonat 375.  
 Didymnatriumsulfat 374.  
 Didymnitrat 375.  
 Didymoxyd 374.  
 Didym, schwefelsaures 375.  
 Didymsulfat 375.  
 Dioptas 474.  
 Ditrarnit 287, 293.  
 Divanadylchlorid 520.  
 Dungsalt 134.  
 Eau de Javelle 52.  
 Edle Metalle 5.  
 Eisen 398.  
 Eisenammonsulfat 415.  
 Eisenbromür 414.  
 Eisenchlorid 418.  
 Eisenchloridchlorammonium 418.  
 Eisenchloridchlorkalium 418.  
 Eisenchlorür 413.  
 Eisenchlorürchlorammonium 413.  
 Eisenchlorürchlorkalium 413.  
 Eisendisulfid 414.  
 Eisendoppelsulfat 415.  
 Eisendraht 409.  
 Eisenfluorür 414.  
 Eisen, galvanisiertes 453.  
 Eisenglanz 401.  
 Eisenjodür 414.  
 Eisenkaliumsulfat 415.  
 Eisen, kohlen-saures 412.  
 Eisenmennige 417.  
 Eisenmonosulfid 414.  
 Eisenoxyd 416.  
 Eisenoxydhydrat 416.  
 Eisenoxyd, metakieselsaures 419.  
 Eisenoxydnitrat 417.  
 Eisenoxyd, orthophosphors-aures 419.  
 — salpetersaures 417.  
 — schwefelsaures 419.  
 Eisenoxydsulfat 419.  
 Eisenoxydul 410.  
 — orthophosphors-aures 415.  
 — salpetersaures 411.  
 — schwefelsaures 414.  
 Eisenoxydulhydrat 410, 411.  
 Eisenoxydulkarbonat 412.  
 Eisenoxydulnitrat 411.  
 — orthokieselsaures 416.  
 Eisenoxydulsulfat 414.  
 Eisenspath 412.  
 Erbinerde 354.  
 Erbium 353.  
 Erbiumbromat 331.  
 Erbiumbromid 355.  
 Erbium, bromsaures 355.

Erbiumchlorat 355.  
 Erbiumchlorid 355.  
 Erbium, chlo-saures 355.  
 Erbiumdoppelsulfat 356.  
 Erbiumfluorid 356.  
 Erbiumhydroxyd 354.  
 Erbiumjodid 356.  
 Erbium, jodsaures 355.  
 Erbiumnitrat 355.  
 Erbium, orthophosphors-aures, neutrales 356.  
 Erbiumoxyd 354.  
 Erbiumperchlorat 355.  
 Erbium, pyrophosphors. 356.  
 Erbium, salpetersaures 355.  
 Erbium, schwefelsaures, neutrales 356.  
 — schwefligsaures 356.  
 Erbiumsulfat 366.  
 — überchlors-aures 355.  
 — unterschwefelsaures 356.  
 Erdalkalimetalle 204.  
 Erdmetalle 2, 5.  
 Erze 2.  
 Euxenit 346, 353, 359.  
 Fahlerze 464.  
 Feldspathe 331.  
 Ferrichlorid 418.  
 Ferrihydroxyd 416.  
 Ferrinitrat 417.  
 Ferrioxyd 416.  
 Ferriphosphat 419.  
 Ferrisulfat 419.  
 Ferrochlorid 413.  
 Ferrohydroxyd 410.  
 Ferromangan 378.  
 Ferrokarbonat 412.  
 Ferronitrat 411.  
 Ferroorthosulfat 415.  
 Ferrooxyd 410.  
 Ferrosulfat 414.  
 Flintglas 488.  
 Fluoraluminium 319.  
 Fluorammonium 188.  
 Fluorbaryum 216.  
 Fluorborkalium 50.  
 Fluorcalcium 263.  
 Fluorerbium 356.  
 Fluorkalium 50.  
 — Eigenschaften, Darstellung 50.  
 — fremde Namen 50.  
 Fluorlithium 178.  
 Fluormagnesium 299.  
 Fluornatrium 137, 138.  
 — Eigenschaften 138.  
 — Gewinnung 138.  
 — saures 139.  
 Fluorstrontium 241.  
 Fluorthorium 363.  
 Fluorwasserstoff, Darstell. 138.  
 — calcium 252.  
 — fluorkalium 50.  
 — fluornatrium 139.



Fluoryttrium 351.  
 Flussspath 263.  
 Frischprozess 407.  
 Frischstahl 404.  
  
 Gadolinit 346, 353, 359, 365, 372.  
 Gallium 474.  
 — salpetersaures 475.  
 — schwefelsaures 476.  
 Galliumammoniumsulfat 476.  
 Galliumbromid 475.  
 Galliumchlorid 475, 476.  
 Galliumnitrat 475.  
 Galliumoxyd 475.  
 Galliumsulfat 476.  
 Galmey, edler 450.  
 Gelbbleierz 479, 515.  
 Gelbeisenstein 402.  
 Germanium 501.  
 — bromid 503.  
 Germaniumchloroform 503.  
 Germaniumdioxyd 503.  
 Germaniumhydroxydul 503.  
 Germaniumjodid 503.  
 Germaniumnatriumsulfid 504.  
 Germaniumoxydul 503.  
 Germaniumoxydulhydrat 503.  
 Germaniumsäureanhydrid 503.  
 Germaniumsulfid 504.  
 Germaniumtetrachlorid 503.  
 Gewerbesalz 134.  
 Gibbsit 309, 313.  
 Gips 276.  
 Gipsspat 276.  
 Glaskopf 416.  
 Glaubersalz 152.  
 Glimmer 332.  
 Gold 554.  
 — Affinierung des 557.  
 — Bergmännische Verarbeitung 555.  
 — Eigenschaften u. Verwendung 557.  
 — Extraktion des 557.  
 Goldbromid 563.  
 Goldchlorid 562.  
 Goldchloriddoppelsalze 563.  
 Goldchlorwasserstoffsäure 562.  
 — Salze 562.  
 Goldchlorür 561.  
 Goldjodid 564.  
 Goldkadmiumchlorid 563.  
 Goldlegierungen 559.  
 Goldoxyd 561.  
 Goldoxydul 561.  
 Goldoxydulverbindungen (Auroverbindungen) 560.  
 Goldoxydverbindungen (Auriverbindungen) 560.  
 Goldpurpur (Cassius'scher) 564.  
 Goldschaum 458.  
 Goldsulfür (Aurosulfid) 564.  
 Gradierwerke 133.  
 Granaten 332.

Granit 331.  
 Greenockit 459.  
 Grookesit 489.  
 Grünbleierz 479.  
  
 Haarkies 444.  
 Haarsalz 324.  
 Hammerschlag 410.  
 Hauch'scher Prozess (Goldgewinnung) 555.  
 Hartblei 482.  
 Hausmannit 377.  
 Hercynit 410.  
 Hirschhornsalz 183.  
 Hornblende 307.  
 Hornsilber 539.  
 Hydrargillit 313.  
 Hydrargyrum bichloratum 536.  
 — oxydatum rubrum 534.  
 — „ via humida paratum 534.  
 Hydromagnesit 296.  
  
 Indium 476.  
 — salpetersaures 477.  
 — schwefelsaures 478.  
 Indiumbromid 478.  
 Indiumchlorid 478.  
 Indiumdichlorid 478.  
 Indiumjodid 478.  
 Indiumhydroxyd 477.  
 Indiummonochlorid 478.  
 Indiumnitrat 477.  
 Indiumsulfat 478.  
 Iridium 573.  
 Iridiumdioxyd 575.  
 Iridiumbromid 576.  
 Iridiumchlorid 576.  
 — Doppelsalze 576.  
 Iridiumchlorür 575.  
 Iridiumjodid 576.  
 Iridiumsesequibromid 576.  
 Iridiumsesequichlorid 575.  
 Iridiumsesequichloriddoppelsalze 575.  
 Iridiumsesequijodid 576.  
 Iridiumsesequioxid 575.  
 — schwefligsaures 575.  
 Iridiumtetrachlorid 576.  
  
 Javeller Wasser 52.  
 Jodaluminium 318.  
 Jodammonium 187.  
 Jodbaryum 137, 215.  
 Jodcalcium 262.  
 Joderbium 356.  
 Jodkalium 117.  
 — Darstellung, Eigenschaften 47.  
 — fremde Namen 49.  
 — Löslichkeit 49.  
 — Anwendung in der Medizin 50.  
 — Anwendung in der Photographie 50.

Jodlithium 177.  
 Jodmagnesium 299.  
 Jodnatrium 131.  
 — Eigenschaften 137.  
 — Darstellung 136.  
 — Vorkommen 136.  
 Jodsilber 552.  
 Jodstrontium 241.  
 Jodwasserstoffsäure, Darstellung 137.  
 Jodyttrium 351.  
  
 Kainit 43, 287, 297.  
 Kalait 329.  
 Kali 14, 16.  
 — bicarbonicum 42.  
 — carbonicum acidulum 42.  
 — „ crudum 40.  
 — „ e Tartaro 40.  
 — „ depuratum 40.  
 — subcarbonicum 40.  
 — causticum 16.  
 — „ fusum 17.  
 — „ siccum 17.  
 Kaliglas 285.  
 Kalihydrat 16.  
 Kali hydricum 16.  
 Kalilauge, Gehalt an Kaliumhydroxyd, Tabelle v. Gerlach 19.  
 Kalilauge, Darstellung aus Holzasche 17.  
 Kali nitricum 24.  
 Kalium 6.  
 — Darstellung 7.  
 — Eigenschaften 10.  
 — Entdeckung 11.  
 — fremdsprachliche Namen 16.  
 — Verbindung mit Halogenen 43.  
 — Verbindungen mit Kohlenstoff 35.  
 — Verbindungen mit Kohlenstoff und Sauerstoff 36.  
 — Verbindungen mit Kohlenstoff und Stickstoff 35.  
 — Verbindungen mit Sauerstoff 13.  
 — Verbindungen mit Wasserstoff 12.  
 — Verbindungen mit Sauerstoff und Wasserstoff 16.  
 — Verbindungen mit Stickstoff 21.  
 — Verbindungen mit Stickstoff und Sauerstoff 23.  
 Kaliumalaun 325.  
 Kaliumamalgam 11.  
 Kaliumamid 21.  
 Kalium, arsenigsaures, saures 79.  
 — arsenigsaures, neutrales 79.  
 — arsensaures, neutrales 77.  
 — „ einfachsaures 77.

Kalium, arsensaures, zweifach-saures 78.  
 Kaliumbikarbonat 42.  
 Kaliumbisulfid 62.  
 Kaliumborate 81, 82.  
 Kaliumbromat 57.  
 Kaliumbromid 46.  
 Kalium, bromsaures 57.  
 Kalium chloratum 45.  
 Kaliumchlorid 43.  
 Kaliumchlorit 53.  
 Kalium chlorigsaures 53.  
 — chlorsaures 54.  
 — „ Darstellung, Eigenschaften 54.  
 — chlorsaures fremde Namen 54.  
 — chlorsaures, Verwendung zur Sauerstoffbereitung 55.  
 — pyroborsaures 82.  
 Kalium, chlorschwefelsaures 72.  
 Kaliumdichromat 431.  
 — dimetaarsensaures 78.  
 Kalium dimetaphosphorsaures 76.  
 Kaliumdioxyd 13.  
 Kalium, dithionigsaures 72.  
 Kaliumferricyanid 411.  
 Kaliumferrocyanid 418.  
 — hydricum alcohole depuratum 18.  
 Kaliumhydriumoxyd 16.  
 Kaliumhydrogenid 12.  
 Kaliumhydroxyd 16.  
 — techn. Gewinnung 17.  
 — festes, wasserhaltiges 18.  
 — geschichtliches über 20.  
 — geschmolzenes 18.  
 — Lösung 19.  
 — Verwendung 20.  
 Kaliumhydrür 13.  
 Kaliumhyperpermanganat 396.  
 — fremde Namen 396.  
 Kaliumhyperoxyd 13.  
 — Darstellung, Eigenschaften 15, 16.  
 — hypoantimonsaures, saures 80.  
 Kaliumhypobromid 57.  
 Kaliumhypochlorid 52.  
 Kaliumhypoiodid 58.  
 Kalium hypophosphorsaures 75.  
 — „ saures 75.  
 Kaliumjodatum 49.  
 Kaliumjodid 47.  
 Kalium, jodsaures 58.  
 — „ Darstellung, Eigenschaften 58.  
 Kaliumkarbonat 36.  
 Kalium, kohlensaures 36 u. f.  
 — Darstellung 36.  
 — Eigenschaften 39.  
 — fremde Namen 40.  
 — geschichtliches 41.

Kalium, Löslichkeit 39.  
 — Verwendung 40.  
 — halbgesättigtes 41.  
 — saures 42.  
 — Eigenschaften u. Darstellung 42.  
 — fremde Namen 42.  
 Kalium krystallisches 10.  
 Kaliummanganat 394.  
 Kalium, mangansaures 394.  
 — metaantimonsaures, neutrales 80.  
 — metaarsensaures 79.  
 — metaarsenigsaures, saures 79.  
 — metaarsenigsaures, neutrales 79.  
 — metaborsaures 81.  
 — metaphosphorsaures 76.  
 Kaliummetasilikat 82.  
 Kaliumnitrat 24.  
 Kaliummonosulfid 60.  
 Kaliumnitrid 21.  
 Kaliumnitrit 23.  
 — Darstellung desselben 23.  
 — Eigenschaften 24.  
 Kalium osmiumsaures 583.  
 Kaliumosmiumchlorid 583.  
 Kaliumoxyd 13 u. f.  
 Kaliumoxydhydrat 16.  
 — Gewinnung, Eigenschaften 14 u. f. S.  
 — pentabora-saures 82.  
 Kaliumpentasulfid 64.  
 Kalium pentathionsaures 74.  
 Kaliumperchlorat 56.  
 Kaliumpermanganat 396.  
 Kaliumperoxyd 16.  
 Kaliumperyodat 59.  
 Kalium, phosphorsaures, neutrales 75.  
 — phosphorsaures, Darstellung, Eigenschaften 75.  
 — phosphorsaures, zweifach-saures 75.  
 — phosphorigsaures 77.  
 Kaliumplatinchlorid 569.  
 Kaliumpolysulfide 65 u. f.  
 Kalium pyroschwefelsaures 72.  
 — Entstehung, Eigenschaften, 68, 69.  
 Kalium, schwefelsaures, neutrales 71.  
 — schwefelsaures, Darstellung, Eigenschaften 71.  
 — schwefelsaures, saures 71.  
 — „ fremde Namen 71, 72.  
 Kalium, pyroschwefligsaures 70.  
 Kalium, schwefligs., neutr. 70.  
 — „ saures 70.  
 — schwefelunterschwefelsaures 74.  
 Kaliumsilikate 82.

Kaliumsulfhydrat 68.  
 Kaliumsuboxyd 13.  
 Kaliumsuperoxyd 16.  
 Kaliumtantalfuorid 508.  
 — tetrabora-saures 82.  
 Kaliumtetrasilikat 83.  
 Kaliumtetrasulfid 63.  
 Kaliumtetroxyd 15.  
 — triborsaures 82.  
 Kaliumtrioxyd 13.  
 Kaliumtrisulfid 63.  
 Kalium, trithionsaures 74.  
 — tetrathionsaures 74.  
 — überbromsaures 58.  
 — überchlorsaures 56.  
 — „ Darstellung, Eigenschaften 56.  
 — überchlorsaures, fremde Namen 56.  
 — überjodsaures 59.  
 — „ Darstellung, Eigenschaften 59.  
 — überjodsaures, fremde Namen 59.  
 — übermangansaures 384, 396.  
 — unterarsenigsaures 79.  
 — unterbromigsaures 57.  
 — „ Eigenschaften 57.  
 — unterchlorigsaures 52.  
 — „ Darstellung, Eigenschaften 52.  
 — unterchlorigsaures, fremde Namen 52.  
 — unterjodigsaures 58.  
 — unterphosphorigsaures 77.  
 — unterphosphorsaures 77.  
 — unterschwefligsaures 73.  
 Kaliumuranat 437.  
 Kaliumwasserstoff 12.  
 Kalk, Löschen des 255.  
 Kalklicht, Dummond'sches 254.  
 Kalkmilch 255.  
 Kalkschwefelleber 273.  
 Kalksinter 259.  
 Kalkspath 259.  
 Kalkstein 259.  
 Kalkwasser 255, 256.  
 Kältemischung 30.  
 Kaolin 383.  
 Kebrsalpeter 26.  
 Kelp 38, 47, 110.  
 Kieselmalachit 474.  
 Kieselfluorbaryum 201, 231.  
 Kieselfluorkalium 11, 51.  
 Kieselgalmey 450.  
 Kieselzinkerz 450, 458.  
 Kieserit 43, 44, 287.  
 Knallgold 564.  
 Knallpulver 30.  
 Kobalt 439.  
 Kobaltihydroxyd 443.  
 Kobaltonitrat 441.  
 Kobaltosulfat 442.

Kobaltoxyd 441, 443.  
 Kobaltoxydhydrat 443.  
 Kobaltoxydul 441.  
 Kobaltoxydulchlorid 441.  
 Kobaltoxydul, kieselsaures 442.  
 — kohlsaures, neutrales 441.  
 — salpetersaures 441.  
 — schwefelsaures 442.  
 Kobaltoxydverbindungen 443.  
 Kobaltmalte 440.  
 Kobaltsulfür 442.  
 Kobaltultramarin 443.  
 Kochsalz 132.  
 Konservierungsflüssigkeit 30.  
 Konversionssalpeter 28, 126.  
 Korund 309.  
 Kreide 259.  
 Kryolith 94, 310, 322.  
 Kryolithverfahren zur Gewinnung von Soda 125.  
 Kupfer 463.  
 — Gewinnung auf trockenem Wege 465.  
 — Gewinnung auf nassem Wege (hydrometallurgische Gewinnung) 465.  
 Kupferbromid 472.  
 Kupferchlorid 472.  
 Kupferchlorür 469.  
 Kupferferrocyanid 471.  
 Kupferfluorid 472.  
 Kupferglanz 464, 469.  
 Kupferhydroxyd 470.  
 Kupferindig 473.  
 Kupferjodid 472.  
 Kupferjodür 468.  
 Kupferkies 464.  
 Kupferlasur 464.  
 Kupfernickel 444.  
 Kupferoxydammoniak, schwefelsaures 473.  
 Kupferoxyd 470.  
 — kohlsaures, neutrales 471.  
 — schwefelsaures 472.  
 Kupferoxydkarbonat 472.  
 Kupferoxydul 468.  
 Kupferoxydulhydrat 468.  
 Kupferoxydulverbindungen 467.  
 Kupferoxydverbindungen 467.  
 Kupferschwärze 470.  
 Kupfer, salpetersaures 471.  
 Kupfersulfid 473.  
 Kupfersulfür 469.  
 Kupfervitriol 473.  
 Kupferwismuthglanz 521.  
 Kuppelation 545.  
 Lapis causticus 16.  
 Lana philosophorum 452.  
 Lanthan 372.  
 Lanthan ammoniumsulfat 374.  
 Lanthanbromid 373.  
 Lanthanchlorid 373.  
 Lanthandioxyd 372.  
 Lanthanfluorid 373.

Lanthanhydroxyd 372.  
 Lanthanit 372.  
 Lanthankaliumsulfat 373.  
 Lanthan, kohlsaures 373.  
 Lanthannatriumsulfat 373.  
 Lanthanoxyd 372.  
 Lanthan, salpetersaures 373.  
 — schwefelsaures 373.  
 Lanthansulfat 373.  
 Laugensalz, vegetabilisches 14.  
 Leblanc'scher Sodaprozess 17, 38.  
 Leichtmetalle 4, 6.  
 Lepidolith 84, 172.  
 Letternmetall 482.  
 Leukogen 151.  
 Libarius 3.  
 Libethenit 474.  
 Liquor Kali arsenicosi 79.  
 — „ caustici 19.  
 Lithium 172.  
 — Eigenschaften 174.  
 — Gewinnung 173.  
 Lithiumbromid 177.  
 Lithiumchlorid 177.  
 Lithiumhydrat 175.  
 Lithiumhydroxyd 175.  
 Lithiumjodid 177.  
 Lithiumkarbonat 176.  
 Lithiumnitrat 176.  
 Lithiumphosphate 172, 178.  
 Lithiumsulfat 178.  
 Lithium, kohlsaures 176.  
 — „ saures 176.  
 — salpetersaures 176.  
 — schwefelsaures 178.  
 Luftmörtel 256.  
 Magnesia 289.  
 Magnesitpath 293.  
 Magnesium 285.  
 Magnesiumbromat 300.  
 Magnesiumbromid 298.  
 Magnesium, bromsaures 300.  
 Magnesiumchlorat 299.  
 Magnesiumchlorid 297.  
 Magnesium, chloresaures 299.  
 Magnesiumfackeln 288.  
 Magnesiumfluorid 299.  
 Magnesiumhydroxyd 290.  
 Magnesiumjodat 300.  
 Magnesiumjodid 299.  
 Magnesium, jodsaures 300.  
 Magnesiumkarbonat 293.  
 — kohlsaures, neutrales 293.  
 Magnesium, metaantimonsaures, neutrales 306.  
 — metaborsaures, neutral. 306.  
 — metakieselsaures 307.  
 Magnesiumnitrat 292.  
 Magnesiumnitrit 291.  
 Magnesium, orthoarsens, einfachsaures 306.  
 — orthoarsens., neutrales 306.  
 — „ einfachsaures 306.

Magnesiumorthophosphat 304.  
 Magnesium, orthophosphors., neutrales 304.  
 — orthophosphorsaures, einfaches 305.  
 — orthophosphorsaures, zweifaches 305.  
 Magnesiumoxyd 289.  
 Magnesium oxydatum ustum 289.  
 — oxydatum, fremde Namen 289.  
 Magnesiumoxydhydrat 290.  
 Magnesiumperchlorat 300.  
 Magnesiumpyrophosphat 305.  
 Magnesium, salpetersaures 292.  
 — salpetrigsaures 291.  
 Magnesiumsalze, basisch kohlsaure 295.  
 Magnesium, schwefelsaures 302.  
 — schwefligsaures 301.  
 Magnesiumsulfat 302.  
 Magnesiumsulfid 301.  
 Magnet Eisenstein 401.  
 Malachit 464.  
 Mangan 376.  
 — Verbindungen mit Sauerstoff 378.  
 — Verbindungen mit Sauerstoff und Wasserstoff 384.  
 Manganaugit 391.  
 Manganbromür 589.  
 Manganchlorid 389, 393.  
 Manganchlorür 389.  
 — Chlorcaesium 389.  
 — Chlorrybidium 389.  
 — Chlorammonium 389.  
 Mangandioxyd 381.  
 Manganeisen 378.  
 Manganheptooxyd 383.  
 Manganhydroxydul 384.  
 Manganidorthophosphat 393.  
 Manganidoxyd 379.  
 Manganidsulfat 392.  
 Manganisesquichlorid 393.  
 Manganit 377.  
 Manganjodür 398.  
 Mangankupfer 378.  
 Manganneusilber 378.  
 Mangan ammoniumsulfat 390.  
 Manganhydrat 384.  
 Manganokaliumsulfat 390.  
 Manganonatriumsulfat 390.  
 Manganokarbonat 387.  
 Manganometasilikat 391.  
 Manganonitrat 387.  
 Manganooxyd 378.  
 Manganosit 378.  
 Manganosulfat 390.  
 Manganoxyd 379.  
 Manganoxyd, orthophosphorsaures, neutrales 393.  
 — schwefelsaures 392.  
 Manganoxydhydrat 385.  
 Manganoxysalze 392.

Manganoxydul 378.  
 Manganoxydul, kohlensaures 387.  
 — orthophosphorsaures 391.  
 — pyrophosphorsaures 391.  
 — salpetersaures 387.  
 — schwefelsaures 390.  
 — unterschweifligsaures 391.  
 Manganoxydulhydrat 384.  
 Manganoxyduloxyd 380.  
 Manganoxydulsalze 386.  
 Manganperoxyd 381.  
 Mangansäure 385.  
 Mangansäuresalze 394.  
 Manganschamm 383.  
 Mangansesquioxid 379.  
 Manganspath 388.  
 Mangansuperoxyd 381.  
 Manganüberoxyd 381.  
 — fremde Namen 381.  
 Marienglas 276.  
 Marmorcement 277.  
 Meerschamm 308.  
 Meerwasser. Abscheidung von NaCl 134.  
 — Zusammensetzung der gelösten Stoffe 133.  
 Mennige 484.  
 Messing 450, 458.  
 Metalle 1.  
 — allgemeines 1.  
 — edle 5, 526.  
 — Eigenschaften 2.  
 — Einteilung derselben 4.  
 — geschichtliches 3.  
 — Glanz 2.  
 — leichte, Leichtmetalle 6.  
 — schwere, Schwermetalle 5.  
 — Sprödigkeit der 2.  
 — unedle 5, 376.  
 — der alkalisch. Erden 5, 204.  
 — der eigentlichen Erden 5.  
 — Dehnbarkeit der 2.  
 Metazinnsäure 499.  
 Mimetesit 488.  
 Mineralalkali 21.  
 Mörtel, hydraulischer 334.  
 Molybdän 514.  
 Molybdändioxyd 515.  
 Molybdänglanz 514, 515.  
 Molybdänoxydichlorid 518.  
 Molybdänoxytetrachlorid 518.  
 Molybdänpentachlorid 517.  
 Molybdänsäure 516.  
 Molybdänsäureanhydritdoppelverbindungen 518.  
 Molybdänsäuresalze 516.  
 Molybdänsesquioxid 515.  
 Molybdäntetrachlorid 517.  
 Molybdäntrichlorid 516.  
 Molybdäntrioxyd 515.  
 Mussivgold 496, 501.  
 Nagyagit 554.  
 Narbonnesoda 110.

Natrium 93.  
 — Vorkommen 93.  
 — Darstellung 94.  
 — Eigenschaften 96.  
 — fremde Namen 93.  
 — Verwendung 96.  
 Natriumalaun 327.  
 Natriumamid 103.  
 Natriumammoniumorthoarsenat 201.  
 Natriumammoniumorthophosphat 199.  
 Natriumbikarbonat 108.  
 — Gewinnung und Darstellung 128, 129.  
 — fremde Namen und Synonyme 129.  
 — Löslichkeit 126.  
 — Löslichkeit in Wasser 130.  
 — Verwendung 130.  
 — wasserfreies 126.  
 — wasserhaltiges 126.  
 Natriumbisulfurosum 151.  
 Natriumbromat 143.  
 Natriumbromid 135.  
 Natrium, bromsaures 139, 143.  
 — chlorigsaures 139, 141.  
 — chlorsaures 139, 141.  
 Natriumchlorat 141.  
 — fremde Namen 142.  
 Natriumchlorid 131.  
 Natriumchlorit 141.  
 Natriumdisulfid 147.  
 Natrium, dithionigsaures 155.  
 — dithionsaures 156.  
 — doppeltkohlensaures, s. Natrium und Karbonat.  
 Natriumfluorid, s. Fluornatrium.  
 Natrium hydricum solutum 102.  
 — fremde Namen 102.  
 Natriumhydrogenid 97.  
 Natriumhydrosulfid 149.  
 Natriumhydrosulfit 151, 155.  
 Natriumhydroxyd 99.  
 — Darstellung 99.  
 — Eigenschaften 100.  
 — fremde Namen 99.  
 — Verwendung 101.  
 Natriumhypochlorit 139, 140.  
 Natriumhypobromit 143.  
 Natriumhypoiodid 144.  
 Natriumjodat 144.  
 Natriumjodatbromnatrium 145.  
 Natriumjodatchlornatrium 145.  
 Natriumjodatjodnatrium 141.  
 — jodsaures 139.  
 Natriumjodid 136.  
 Natriumkarbonat 108.  
 — Anwendung 127.  
 — Synonyme und fremde Namen 108.  
 — weiteres s. unter Soda.

Natrium, kohlensaures 108, s. Natriumkarbonat und Soda.  
 — mangansaures 395.  
 — metaarsenigsaures 164.  
 — metaborsaures 169.  
 — metaphosphorsaures 162.  
 Natriummetasilikat 170.  
 Natriummonosulfid 148.  
 Natriumhyposulfit 148.  
 Natriummonoxyd 98.  
 Natriumnitrat 105.  
 — Darstellung, Eigenschaften 106.  
 — fremde Namen 106.  
 — Verwendung 107.  
 — Vorkommen 105.  
 Natriumnitrit 103.  
 — Darstellung 103.  
 — Eigenschaft 104.  
 — fremde Namen 104.  
 — Verwendung 104.  
 Natrium, orthoarsensaures, basisches (tertiäres) 164.  
 — orthoarsens., neutrales, (sekundäres) 165.  
 — orthoarsens., saures (primäres) 166.  
 Natriumorthophosphat 158.  
 Natrium, orthophosphorsaures, neutrales (tertiäres) 157.  
 — orthophosphors., einfachsaures (sekundäres) 159.  
 — orthophosphors., zweifachsaures (primäres) 161.  
 Natriumoxyd 98.  
 — fremde Namen 98.  
 Natriumphosphat 162.  
 Natrium, phosphorigsaures 163.  
 — pyroantimonsaures 167.  
 — pyroarsensaures, gesättigt 166.  
 — pyroarsens., saures 166.  
 — pyroborsaures 167.  
 — pyrophosphorsaures 163.  
 Natriumperchlorat 143.  
 Natriumperjodat 145.  
 Natriumschwefelleber 149.  
 Natrium subsulfurosum 155.  
 Natriumsulfat 152.  
 Natriumsulfhydrat 149.  
 Natriumsulfid 144.  
 Natriumsulfit 150.  
 Natriumtetrasilikat 170.  
 Natriumtetrasulfid 148.  
 Natriumthiosulfat 155.  
 Natrium, salpetrigsaures 103.  
 — salpetersaures 105.  
 — saures, weinsaures, Darstellung 142.  
 — schwefelsaures, neutr. 152.  
 — „ saures 157.  
 — schwefligsaures, neutr. 150.  
 — „ fremde Namen 150.



**Natrium sulfuratum** 141.  
 — **sulfuricum** 152.  
 — **tetraborsaures** 167.  
 — **tetrathionsaures** 156.  
**Natriumtrisulfid** 147.  
**Natrium, trithionsaures** 156.  
 — **überchlorsaures** 143, 144, 145.  
 — **überjodsaures** 139.  
 — **unterbromigsaures** 139, 143.  
 — **unterchlorigsaures** 739.  
 — **unterschwefelsaures** 156.  
 — **unterschwefligsaures** 155.  
 — **Namen** fremde 155.  
**Natriumuranat** 437.  
**Natriumwasserglas** 171.  
**Natriumwasserstoff** 103.  
**Natrolithe** 332.  
**Natronglas** 285.  
**Natronhydrat** 99.  
**Natronlauge** 102.  
 — **Gehaltstabelle an Natronhydrat** 102.  
**Natronsalpeter** 106.  
**Neusilber** 458.  
**Nickel** 444.  
 — **Verbindungen** 445.  
**Nickelarsenikkies** 444.  
**Nickelchlorür** 447.  
**Nickeldisulfid** 448.  
**Nickelglanz** 444.  
**Nickelhydroxydul** 446.  
**Nickelkupfer** 449.  
**Nickellegierungen** 449.  
**Nickelmonosulfid** 448.  
**Nickelnitrat** 447.  
**Nickelnitratammoniak** 447.  
**Nickeloxydul** 466.  
**Nickeloxydulammoniak** 448.  
**Nickeloxydulhydrat** 446.  
**Nickeloxydul, salpetersaures** 447.  
 — **schwefelsaures** 448.  
**Nickelsulfat** 448.  
**Nickel, salpetrigsaures** 447.  
**Nitrate** 23.  
**Nitrite** 23.  
**Nitrum** 29.  
  
**Olivenit** 474.  
**Olivin** 287, 308.  
**Orangit** 360.  
**Orthit** 346, 365, 372.  
**Osmium** 581.  
**Osmiumiridium** 574.  
**Osmiumoxydul, schwefligs.** 582.  
**Osmiumsесquichlorid** 583.  
**Osmiumsесquichloriddoppelsalze** 583.  
**Osmiumsесquioxyd** 583.  
**Osmiumtetrachlorid** 583.  
**Osmiumtetraoxyd** 583.

**Palladium** 570.  
**Palladiumchlorid** 573.  
**Palladiumchloriddoppelsalze** 573.  
**Palladiumchlorür** 573.  
**Palladiumchlorürdoppelsalze** 572.  
**Palladiumjodür** 573.  
**Palladiumoxydul** 572.  
**Palladiumsuboxyd** 572.  
**Palladiumwasserstoff** 571.  
**Patina, antike** 459.  
**Petalit** 172.  
**Pflanzenalkali** 14.  
**Pflanzensoda** 109.  
**Phenakit** 335, 340.  
**Phlogistontheorie** 3.  
**Phosphorit** 279.  
**Phosphorkalium** 11, 21.  
**Photographie, Erklärung der** 550.  
**Pinksalz** 500.  
**Plantagensalpeter** 26.  
**Plattner'scher Prozess (Goldgewinnung)** 556.  
**Platin** 564.  
**Platinammoniumchlorid** 565.  
**Platinate** 568.  
**Platinbromid** 568.  
**Platinbromür** 567.  
**Platinchlorid** 568.  
**Platinchlorür** 567.  
**Platinerz** 564, 565.  
**Platinfluorid** 568.  
**Platinhydroxyd** 568.  
**Platinjodid** 568.  
**Platinjodür** 567.  
**Platinmohr** 566.  
**Platinoxyd** 568.  
**Platinoxydhydrat** 568.  
**Platinoxydul** 507.  
**Platinoxyduloxyd** 507.  
**Platinschwamm** 565.  
**Porzellan** 332.  
**Porphyr** 331.  
**Potasche** 36.  
 — **gebrannte (calcinierter)** 37.  
**Potasio** 7.  
**Potassio** 7.  
**Potassium** 7.  
**Probierstein** 545.  
**Psilomelan** 377.  
**Puddelprozess** 407.  
**Puddelstahl** 404.  
**Pulver, chem. Umsetzung desselben** 33.  
**Pulvergase, Bestimmung der Kraft derselben** 33.  
**Pyrochroit** 384.  
**Pyrogranat** 332.  
**Pyrolusit** 377.  
**Pyromorphit** 488.  
  
**Quecksilber** 526.  
 — **Eigenschaften** 527.

**Quecksilber, Gewinnung** 526.  
**Quecksilberbromid** 530, 537.  
**Quecksilberbromür** 530.  
**Quecksilberchlorid** 534, 536.  
 — **Synonyme und fremde Namen** 536.  
 — **Doppelsalze** 536.  
**Quecksilberchlorür** 531.  
**Quecksilbererz** 527.  
**Quecksilberfluorid** 530, 537.  
**Quecksilberfluorür** 530.  
**Quecksilberhornerz** 527.  
**Quecksilberjodid** 536.  
**Quecksilberjodiddoppelsalze** 537.  
**Quecksilberjodür** 530.  
**Quecksilberoxyd** 533.  
 — **gelbes** 534.  
 — **rotes** 534.  
 — **salpetersaures** 536.  
 — **Synonyme u. fremde Namen** 534.  
**Quecksilberoxydchloride** 536.  
**Quecksilberoxydsulfat** 537.  
**Quecksilberoxydul** 533.  
**Quecksilberoxydulnitrat** 533.  
**Quecksilberoxydulsalze** 529 u. f.  
**Quecksilbersulfid** 538.  
  
**Raseneisenstein** 402.  
**Rhodium** 579.  
**Rhodiumdioxyd** 581.  
**Rhodiummohr** 580.  
**Rhodiumoxydul** 580.  
**Rhodiumsesquioxydhydrat** 580.  
 — **salpetersaures** 581.  
 — **schwefelsaures** 581.  
**Rhodonit** 391.  
**Rinnmann's Grün** 454.  
**Roheisen** 401.  
 — **graues** 403.  
 — **weisses** 403.  
**Rohsoda** 116.  
 — **Eigenschaften** 116.  
 — **Umwandlung in reine Soda** 116.  
**Rohsodalaugen** 117.  
**Rosettenkupfer** 466.  
**Rotbleierz** 420, 431, 479.  
**Roteisenstein** 401, 416.  
**Rotgiltigerz** 539.  
**Rotkupfererz** 450.  
**Rubidium** 84.  
 — **Vorkommen** 84.  
 — **Darstellung** 85.  
 — **Eigenschaften** 85.  
 — **borsaures** 90.  
**Rubidiumbiamid** 86, 89.  
**Rubidiumchlorid** 86, 88.  
**Rubidiumhydroxyd** 87.  
**Rubidiumjodid** 86, 89.  
**Rubidiumkarbonat** 86, 88.  
**Rubidium, kohlensaures** 88.  
**Rubidiumnitrat** 87.

Rubidiumplatinchlorid 570.  
 Rubidiumpyroborat 87, 90.  
 Rubidiumsulfat 86, 90.  
 Rubin 309.  
 Ruthenium 577.  
 Rutheniumdioxid 578.  
 Rutheniumchlorür 578.  
 Rutheniumhexachlorid 579.  
 Rutheniumoxydul 578.  
 Rutheniumsäuresalze 578.  
 Rutheniumsесquioxid 578.  
 Rutheniumtetrachlorid 579.  
 Rutheniumtetroxyd 579.

Saigerprozess 465.  
 Salicornia 108.  
 Salicorroda 110.  
 Salmiak 184.  
 Salmiak, kristallisiertes 186.  
 Salpeter 105.  
 Salpetermehl 27.  
 Salpeterplantagen 26.  
 Salpetersaures Kalium 24.  
 — Anwendung 29.  
 — Darstellung 25.  
 — Eigenschaften 28.  
 — Entdeckung 31.  
 — fremde Namen für 29.  
 Salpetrae 31.  
 Salsola 108.  
 Salzärten 132.  
 Salzlager 132.  
 Salzsoolen 132.  
 Samarskitt 357.  
 Saphir 309.  
 Sapphirblau 311.  
 Scandium 346.  
 Scandiumnitrat 347.  
 Scandium, salpetersaures 347.  
 — schwefelsaures 348.  
 — sulfat 348.  
 Scandinerde 346.  
 Schiesspulver 31 u. f.  
 — Eigenschaften 32.  
 — Geschichtliches 34.  
 — Wirkung 32.  
 Schmiedeeisen 32.  
 Schnellfluss, Beaumé'scher 30.  
 Schrotfabrikation 481.  
 Schwarzmanganerz 380.  
 Schwefelammonium 4fach 193.  
 — 5fach 193.  
 — 7fach 194.  
 Schwefelbaryum, 1fach 219.  
 — 3fach 219.  
 — 4fach 220.  
 Schwefelblei, einfach 488.  
 Schwefelcadmium 462.  
 Schwefelcalcium 271.  
 — 4fach 272.  
 — 5fach 273.  
 Schwefelkalium, einfach 60.  
 — Darstellung, Eigenschaften 61.

Schwefelkalium, zweifach 62.  
 — „ Darstellung, und Eigenschaften 62.  
 — dreifach 63.  
 — „ Darstellung und Eigenschaften 63.  
 — vierfach 63.  
 — „ Darstellung und Eigenschaften 64.  
 — fünffach 64.  
 — „ Darstellung und Eigenschaften 65.  
 Schwefelleber 63.  
 Schwefellebern des Kaliums 65.  
 — Geschichtliches 66.  
 — fremde Namen 66.  
 Schwefelnatrium, einfach 146, 149.  
 — zweifach 147.  
 — dreifach 147.  
 — vierfach 148.  
 — fünffach 148.  
 Schwefelnickel, einfach 448.  
 — zweifach 448.  
 Schwefelsilber 552.  
 Schwefelstrontium, einfach 243.  
 — vierfach 244.  
 Schwefelwasserstoffammonium 195.  
 Schwefelwasserstoffbaryum 221.  
 Schwefelwasserstoffkalium 68, s. auch Kaliumsulfhydrat.  
 Schwerbleierz 483.  
 Schwererde 204.  
 Schwermetalle 376.  
 Schwerspath 205.  
 Seifensiederlauge 17.  
 Selenammonium 192.  
 Selenquecksilber 527.  
 Selenwasserstoffammonium 195.  
 Serpentin 287.  
 Silber 538.  
 — Abtreiben des 539.  
 — Anlaufen des 544.  
 — Eigenschaften des 544.  
 — Feingehalt 546.  
 — Gehalt der Silbermünzen an 546.  
 — fremde Namen 538.  
 — hüttenmännische Gewinnung 538.  
 — Statistisches 546.  
 Silberbromid 551.  
 Silberchlorid 549.  
 Silberglanz 539.  
 Silberjodid 552.  
 Silberkupferglanz 539 u. f.  
 Silbernitrat 548.  
 Silber, metaphosphorsaures 553.  
 — orthophosphorsaures, neutrales 552.  
 — pyrophosphors. 553.  
 Silberoxyd 547.  
 — salpetersaures 548.

Silberoxyd, salpetersaures, Verwendung 548.  
 — schwefelsaures 553.  
 Silberoxydul 547.  
 Silbersulfat 553.  
 Silbersulfid 552.  
 Silbersuperoxyd 547.  
 Skolezit 332.  
 Smirgel 311.  
 Soda, calcinierte 108.  
 — künstliche 110.  
 — Darstellung 110.  
 — Geschichtliches 128.  
 — Verfahren nach Leblanc 110.  
 — Verfahren nach Solvay 121.  
 — aus Natronsalpeter 110, 125.  
 — aus Kryolith 110, 125.  
 — natürliche 109.  
 — statistische Mitteilungen 118.  
 Sodalösung, kaustische 102.  
 Sodaprozess, Leblanc'scher 17, 38, 110.  
 — Leblanc'scher, Verwertung der Nebenprodukte 119.  
 — Solvay'scher 121, (s. Ammoniaksodaprozess).  
 Sodarückstände 119.  
 — Aufarbeitung nach dem Verfahren von Mond 119.  
 — verbessertes Mond'sches Verfahren 120.  
 — Schaffner's Verfahren 120.  
 Spateisenstein 402, 412.  
 Speckstein 287.  
 Speiskobalt 439.  
 Sprudelsteine 259.  
 Stahl 403.  
 Stahl's Lehre von d. Metallen 3.  
 Stalagmiten 259.  
 Stalaktiten 259.  
 Steinsalzlager 132.  
 Stickstoffkalium 21.  
 Strass 488.  
 Strontiane 234.  
 Strontianerde 234.  
 Strontianit 233, 239.  
 Strontium 232.  
 — antimonisches 250.  
 — bromsaures 242.  
 Strontiumbromid 240.  
 Strontiumchlorat 242.  
 Strontiumchlorid 240.  
 Strontium, chloresaures 242.  
 Strontium dithionsaures 246.  
 Strontiumfluorid 241.  
 Strontiumhydrat 235.  
 — fremde Namen 235.  
 Strontiumjodat 243.  
 Strontiumjodid 241.  
 Strontium jodsaures 243.  
 Strontiumkarbonat 238.  
 Strontium, kohlenensaures 239.  
 — metaborsaures neutr. 251.



Strontiummonosulfid 243.  
 Strontiumoxyd 234.  
 Strontiumoxydhydrat 235.  
 Strontiumnitrat 238.  
 Strontiumnitrit 236.  
 Strontium, orthoarsensaures, einfachsaures 250.  
 — orthoarsens., neutrales 250.  
 Strontiumorthophosphat 248.  
 Strontium, orthophosphors., neutrales, 248.  
 — orthophosphors., einfachsaures 249.  
 — orthophosphors., zweifachsaures 249.  
 — pyrophosphorsaures 249.  
 Strontiumsalpeter 238.  
 Strontium, salpetersaures 238.  
 — salpeters., fremde Namen 238.  
 — salpetrigsaures 236.  
 — schwefelsaures 247.  
 — schwefligsaures 246.  
 Strontiumsulfat 247.  
 Strontiumsulfhydrat 245.  
 Strontiumsulfid 246.  
 Strontiumsuperoxyd 234.  
 Strontiumtetrasulfid 244.  
 Strontiumthiohydrat 245.  
 Strontiumthiosulfat 247.  
 — unterphosphorigsaures 243.  
 Strontium, unterschwefelsaures 246.  
 — unterschwefligsaures 247.  
 Struvit 305.  
 Stuckgips 277.  
 Sublimat 536.  
 Syenit 331.  
 System, periodisches, der Elemente 585.

Tabelle von Gerlach, Gehalt der Kalilauge an KOH. 19.  
 — Gehalt der Natronlauge an NaOH. 102.  
 — über die Löslichkeit des Natriumsulfats in Wasser 153.

Tachhydrit 287, 297.  
 Talk 287.  
 Talkerde 289.  
 Tanär 7.  
 Tellersilber 542.  
 Tephroit 391.  
 Terbinerde 357.  
 Terbium 357.  
 Terbiumhydrat 357.  
 Terbiumkarbonat, neutrales 358.  
 Terbiumnitrat 358.  
 Terbiumoxyd 357.  
 Terbium, salpetersaures 358.  
 — schwefelsaures, neutrales 358.  
 Terbiumsulfat 358.

Thalliammoniumchlorid 492.  
 Thallichlorid 493.  
 Thallikaliumchlorid 493.  
 Thallikaliumsulfat 494.  
 Thallinitrat 493.  
 Thallisulfat 494.  
 Thalliumbromür 492.  
 Thalliumchlorid 493.  
 Thalliumchlorür 491.  
 Thalliumjodür 492.  
 Thalliummagnesiumsulfat 492.  
 Thalliumoxyd 492.  
 Thalliumoxyd, salpetersaures 493.  
 — schwefelsaures 494.  
 Thalliumoxydhydrat 493.  
 Thalliumoxydul 491.  
 — kieselsaures 494.  
 — schwefelsaures 492.  
 Thallochlorid 491.  
 Thallohydrat 491.  
 Thallokarbonat 491.  
 Thalloxyd 491.  
 Thallosulfat 492.  
 Thénard'sches Blau 443.  
 Thomasprozess 405.  
 Thomasschlacke 280.  
 Thonerde 309.  
 Thonerdehydrate 313, 328.  
 Thonerdehydratfarblacke 328.  
 Thonerdesulfat 322.  
 Thorerde 361.  
 Thorerdehydrat 362.  
 Thorit 346, 360.  
 Thorium 360.  
 Thoriumdioxyd 361.  
 Thoriumdoppelsalze mit Fluorkalium 362.  
 Thoriumerde 360.  
 Thoriumhydroxyd 362.  
 Thoriumkaliumchlorid 362.  
 Thoriumkaliumsulfat 363.  
 Thoriumnitrat 362.  
 Thoriumorthophosphat, neutr. 363.  
 — saures 363.  
 Thoriumoxyd 360, 361.  
 Thorium, salpetersaures 362.  
 — schwefelsaures, neutr. 364.  
 Thoriumsulfat 364.  
 Thoriumtetrachlorid 362.  
 Thoriumtetrafluorid 363.  
 Titan 504.  
 Titandihydrat 506.  
 Titanfluorwasserstoffsäure 506.  
 Titanoxyd 505.  
 Titansäure (ortho) 505.  
 Titansäureanhydrit 505.  
 Titansesquioxyd 505.  
 Titanetetrabromid 506.  
 Titanetetrachlorid 507.  
 Titanjodid 506.  
 Titanetetrhydrat 505.  
 Trachit 331.

Trijodkalium 49.  
 Tropfsteine 259.  
 Türkiese 329.  
 Tungstein 510.  
 Turnbells Blau 415.  
 Turner'sches Gelb 487.  
 Uebermangansäure 385.  
 Ueberosmiumsäureanhydrid 583.  
 Unedle Metalle 5.  
 Uran 433.  
 Urandioxyd 434.  
 Urandisulfid 436.  
 Uraugelb 437.  
 Uranit 439.  
 Uranioxyd 436.  
 Uranoammoniumsulfat 436.  
 Uranochlorid 435.  
 Uranohydrat 434.  
 Uranokaliumsulfat 436.  
 Uranooxyd 434.  
 Uranospinit 439.  
 Uranoxyd 436.  
 Uranoxydul 434.  
 Uranoxydulhydrat 434.  
 Uranoxydul, schwefelsaures 435.  
 Uranoxydulsulfat 435.  
 Uranoxysulfid 436.  
 Uranpecherz 433.  
 Urantetrabromid 435.  
 Urantetrachlorid 435.  
 Urantetrahydrat 434.  
 Uranylchlorid 438.  
 Uranylhydrat, normales 437.  
 Uranylnitrat 437.  
 Uranylorthophosphat, einfachsaures 438.  
 Uranyloxyd 436.  
 Uranyl, salpetersaures 437.  
 — schwefelsaures 438.  
 Uranylsulfat 438.  
 Urao 108.

Vanadinit 518.  
 Vanadinoxydichlorid 520.  
 Vanadinoxyltrichlorid 520.  
 Vanadinsäure 519.  
 Vanadinsäureanhydrid 519.  
 Vanadinsäure (meta-) 520.  
 — (ortho-) 519.  
 — (pyro-) 520.  
 Vanadium 518.  
 Vanadiumdichlorid 520.  
 Vanadiumdioxyd 519.  
 Vanadiummonoxyd 519.  
 Vanadiumpentoxyd 519.  
 Vanadiumtetrachlorid 520.  
 Vanadiumtetraoxyd 519.  
 Vanadiumtribromid 520.  
 Vanadiumtrichlorid 520.  
 Vanadiumtrioxyd 519.  
 Varec 38, 47.  
 Varecsoda 110.

Vergoldung 559.  
 Verplatinierung 566.  
 Versilberung 552.  
 Viehsalz 134.  
 Vitriolblei 479.  
 Waschgold 554.  
 Wasserblei 514.  
 Wasserglas 83, 171.  
 Wassermörtel 257.  
 Wasserstoffkalium 12.  
 Wavellit 329.  
 Weissbleierz 478.  
 Weissfeuer, indisches 30.  
 Werkblei 479.  
 Werkeisen 400.  
 Willemitt 458.  
 Wismuth 521.  
 Wismuthbromür 524.  
 Wismuthchlorid 524.  
 Wismuthchlorür 524.  
 Wismuthglanz 521.  
 Wismuthhydroxyd 523.  
 Wismuthmetahydrat 523.  
 Wismuthnitrat 525.  
 Wismuthocker 521.  
 Wismuthoxyd 523.  
 Wismuthpentoxyd 524.  
 Wismuthsäurehydrat 523.  
 Wismuth, salpetersaures 525.  
 — schwefelsaures 525.  
 Wismuthsulfat 525.  
 Wismuthtribromid 524.  
 Wismuthtrifluorid 524.  
 Wismuthtrijodid 524.  
 Witherit 205, 212.  
 Wolfram 510.  
 Wolframbronze 514.  
 Wolframdoppelverbindungen  
 mit anderen Säuren 514.  
 Wolframhexachlorid 514.  
 Wolframit 510.  
 Wolframoxydibromid 514.  
 Wolframoxydichlorid 514.  
 Wolframoxytetrabromid 514.

Wolframoxytetrachlorid 514.  
 Wolframpentachlorid 513.  
 Wolframsäure 511, 514.  
 Wolframsäureanhydrid 511.  
 Wolframsäure (meta-) 514.  
 Wolframstahl 510.  
 Wolframtetroxyd 511.  
 Wollastonit 284.  
 Wood'sches Metall 522.  
 Ytterbin 359.  
 Ytterbinerde 359.  
 Ytterbit 354.  
 Ytterbium 359.  
 Ytterbiumhydrat 359.  
 Ytterbiumhydroxyd 359.  
 Ytterbiumnitrat 359.  
 Ytterbiumoxyd 359.  
 — salpetersaures 359.  
 Ytterbium, schwefelsaures 359.  
 — selenigsaures 359.  
 Ytterbiumsulfat 359.  
 Yttrium 348.  
 Yttriumbromid 351.  
 Yttriumchlorid 351.  
 Yttrium, chlorsaures 351.  
 Yttriumdoppelsulfat 352.  
 Yttriumfluorid 351.  
 Yttriumhydroxyd 349.  
 Yttrium, jodsaures 352.  
 Yttriumjodit 351.  
 Yttriumkarbonat 350.  
 Yttrium, kohlsaures 350.  
 Yttriumorthophosphat 352.  
 — neutrales 352.  
 Yttriumoxyd 349.  
 Yttriumnitrat 350.  
 Yttrium, salpetersaures 350.  
 — schwefelsaures 352.  
 Yttriumsulfat 352.  
 Yttrium, überchlorsaures 351.  
 Yttrotantalit 507.  
 Zeolithe 332.  
 Zeunerit 439.

Ziegelerz 464, 468.  
 Zink 450.  
 — kohlsaures 455.  
 — hüttenmännische Gewinn-  
 ung 450.  
 — Eigenschaften 452.  
 — salpetersaures 455.  
 — salpetrigsaures 455.  
 Zinkblende 450, 457.  
 Zinkblumen 452.  
 Zinkbromid 456.  
 Zinkchlorid 456.  
 Zinkchloride, basische 457.  
 Zinkerze 450.  
 Zinkfluorid 456.  
 Zinkhydroxyd 454.  
 Zinkit 453.  
 Zinkkarbonat 455.  
 Zink, kieselensaures 458.  
 Zinklegierungen 458.  
 Zinknitrat 455.  
 — basische 455.  
 Zinknitrit 455.  
 Zinkoxyd 452.  
 — fremde Namen 454.  
 Zinkoxydchloride 457.  
 Zinkoxydhydrat 454.  
 Zink, schwefelsaures 457.  
 Zinkspath 450, 456.  
 Zinkstaub 554.  
 Zinksulfat 457.  
 Zinkvitriol 457.  
 Zinkweiss 453.  
 Zirkonerde 452.  
 Zirkonium 340.  
 Zirkoniumchlorid 343.  
 Zirkoniumdioxid 342.  
 Zirkoniumnitrat 343.  
 Zirkonium, salpetersaures  
 343.  
 — schwefelsaures, neutrales  
 345.  
 Zirkoniumsulfat 345.  
 Zirkoniumtetrabromid 344.  
 Zirkoniumtetrafluorid 344.

Preisgekrönt in Frankfurt a. M. 1881.

**Der ausführliche Prospekt und das ausführliche Inhaltsverzeichnis der „vollständig gelösten Aufgabensammlung von Dr. Ad. Kleyer“ kann von jeder Buchhandlung, sowie von der Verlagshandlung gratis und portofrei bezogen werden.**

Bemerkt sei hier nur:

- 1). Jedes Heft ist aufgeschnitten und gut brochiert, um den **sofortigen und dauernden** Gebrauch zu gestatten.
- 2). Jedes Kapitel enthält sein besonderes Titelblatt, Inhaltsverzeichnis, Berichtigungen und Erklärungen am Schlusse desselben.
- 3). Auf jedes einzelne Kapitel kann abonniert werden.
- 4). Monatlich erscheinen 3—4 Hefte zu dem **Abonnementspreise** von 25 Pfg. pro Heft.
- 5). Die **Reihenfolge** der Hefte im nachstehenden, kurz angedeuteten Inhaltsverzeichnis ist, **wie aus dem Prospekt ersichtlich, ohne jede Bedeutung** für die Interessenten.
- 6). Das Werk enthält **Alles**, was sich überhaupt auf mathematische Wissenschaften bezieht, alle Lehrsätze, Formeln und Regeln etc. mit Beweisen, alle praktischen Aufgaben in vollständig gelöster Form mit Anhängen ungelöster analoger Aufgaben und vielen vortrefflichen Figuren.
- 7). Das Werk ist ein **praktisches Lehrbuch** für Schüler aller Schulen, das **beste Handbuch** für Lehrer und Examinatoren, das **vorzüglichste Lehrbuch zum Selbststudium**, das **vortrefflichste Nachschlagebuch** für Fachleute und Techniker jeder Art.
- 8). Alle Buchhandlungen nehmen Bestellungen entgegen.

---

 Das vollständige

## **Inhaltsverzeichnis** **der bis jetzt erschienenen Hefte**

kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

---

**Halbjährlich erscheinen Nachträge über die inzwischen neu erschienenen Hefte.**















